

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL MACEDO NETO

**GEOQUÍMICA E FINGERPRINTING DE SEDIMENTOS EM RIO INFLUENCIADO  
PELA URBANIZAÇÃO: UM ESTUDO POR REGIÕES APLICADO À BACIA DO  
RIO BARIGUI**

CURITIBA  
2017

DANIEL MACEDO NETO

**GEOQUÍMICA E FINGERPRINTING DE SEDIMENTOS EM RIO INFLUENCIADO  
PELA URBANIZAÇÃO: UM ESTUDO POR REGIÕES APLICADO À BACIA DO  
RIO BARIGUI**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação  
em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial à obtenção do grau de doutor.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

CURITIBA  
2017

---

D795p Macedo Neto, Daniel

Geoquímica e fingerprinting de sedimentos em rio influenciado pela urbanização: um estudo por regiões aplicado à bacia do rio Barigui / Daniel Macedo Neto. – Curitiba, 2017.

155 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2017.

Orientador: Sandro José Froehner .

Bibliografia: p. 139-147.

1. Sedimentos Fluviais – Barigui, Rio, Bacia (PA). 2. Sedimentos (Geologia). 3. Metais. 4. Fingerprints. I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro José. III. Título.

CDD: 551.35408162

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL  
Código CAPES: 40001016021P0

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **DANIEL MACEDO NETO**, intitulada: "**GEOQUÍMICA E FINGERPRINTING DE SEDIMENTOS EM RIO INFLUENCIADO PELA URBANIZAÇÃO: UM ESTUDO POR REGIÕES APLICADO À BACIA DO RIO BARIGUI**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Curitiba, 28 de Junho de 2017.

  
SANDRO JOSE FROEHNER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES

Avaliador Interno (UFPR)

  
DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

Avaliador Externo (UFPR)

  
JUAN SANEZ

Avaliador Interno (UFPR)

  
JEFFERSON MORTATI

Avaliador Externo (USP)



Dedico esta tese a todos os familiares, aos amigos e colegas cujos caminhos se cruzaram com o meu. À família, base de tudo e de todo o equilíbrio. Pai e mãe, como vocês me ensinaram! Foram, sem dúvida, os primeiros e os melhores professores. Irmão e irmã, como foi (e é) bom partilhar tudo da vida com vocês. Aos amigos e colegas, que preciosidade foi tê-los em cada passo dessa difícil jornada acadêmica.

Uma dedicatória especial à minha esposa Darla, que esteve ao meu lado desde o início deste trabalho, apoiando, incentivando e me ajudando a sair de dentro do rio Barigui várias vezes!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, Criador de todas as coisas, pelo maravilhoso dom da vida. Agradeço por toda a complexidade criada, que nos dá material de estudo e trabalho para a vida toda.

Agradeço à família motivadora que tenho. À minha esposa Darla, meu grande amor, pela paciência e companheirismo ao ajudar em todas as etapas deste trabalho. Obrigado por dividir sua vida comigo! Aos meus pais Jairo e Ângela, pela criação, amor e exemplo de como se deve viver a vida. À minha irmã Maressa e à prima Larissa, pela alegria que sempre transmitem. Ao meu irmão Lucas, minha cunhada Débora e ao sobrinho guerreiro João Lucas, pelos exemplos de coragem, força e luta pela vida. Ao cunhado Isaque, por sempre estar disposto a ajudar nos problemas de informática.

Aos colegas de trabalho da Ambiotech Consultoria. Sem a compreensão e ajuda de todos vocês seria impossível concluir este trabalho. Ao geógrafo Antonio Ferreira, pela ajuda com todo o material cartográfico deste trabalho. Obrigado mesmo!

Agradeço ao meu orientador Prof. Sandro Froehner, pelos rumos estratégicos dados a esta pesquisa, por me ajudar a ter um foco científico, por compreender minhas limitações e pela capacidade de simplificar as coisas. *Gracias* ao pesquisador Juan Sanéz, que muito contribuiu nesta pesquisa com ajuda em laboratório e seus momentos de pura inquietação científica. Aos colegas de aula e corredor do PPGERHA, todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho: Artur Braga, Júlio Werner, Sérgio Braga, Rafael Krammer, Maria Carol, Maria José, Angela Jimenez, Luiz Carlos, Celmar, ..., se esqueci de alguém peço desculpas.

Aos professores Otávio Licht, Ossama Harara, Julio Cesar Azevedo, Marcelo Bessa, Patricia Sanéz, Cristiano Poleto e Jean Minella, que prontamente me ajudaram com dicas, rotinas computacionais, entre outros materiais que foram muito importantes para a conclusão desta tese.

Muito obrigado!

## RESUMO

Os sedimentos fluviais formam um compartimento ambiental especial capaz de armazenar compostos orgânicos e metais em geral, cujas variações espaciais e temporais nos teores podem ser associadas ao uso do solo e à herança geológica. A crescente preocupação com a poluição causada pelo aporte de material sólido em corpos hídricos fez com que o método de identificação de fontes de sedimentos chamado *fingerprinting* fosse desenvolvido nas últimas décadas. No entanto, o grande número de fontes de sedimentos no ambiente urbano e a complexa variabilidade dos teores dos traçadores torna desafiadora a aplicação do método em bacias médias e grandes. Neste trabalho foi avaliada a variação espacial da concentração de metais, fósforo e carbono orgânico total nos sedimentos em suspensão ao longo de rio sob influência urbana, sendo aplicado o método de *fingerprinting* para identificação de regiões produtoras de sedimentos na bacia do rio Barigui (264,91 km<sup>2</sup>), localizada na região metropolitana de Curitiba. Por meio de amostradores integrados no tempo e coletas instantâneas, amostras de sedimentos em suspensão foram obtidas em quatro pontos (P1, P2, P3 e P4) com diferentes níveis de ocupação urbano-industrial ao longo da bacia, sendo que cada ponto delimitou, respectivamente, uma região de contribuição (AT, PT, PB e PC). Vinte e cinco amostras foram obtidas para análises de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr e COT, sendo calculados índices de acumulação ( $I_{geo}$  e  $FE_{Mn}$ ) e fluxos de transporte específico para os metais e COT. Para as análises do método de *fingerprinting*, considerou-se cada região como uma fonte, sendo a bacia também dividida em regiões em função da geologia e de diferentes níveis de urbanização. Dos 28 parâmetros analisados, 20 apresentam taxas de variação de concentração positivas ao longo da bacia, sendo as maiores obtidas para Th (381%), Na (214%), P (195%), Nb (195%), Zn (165%), Cr (116%), Sr (101%), Ti (100%), Ni (94,2%), Sn (78,5%) e Cd (76,4%). Alguns elementos aparecem mais associados ao aumento de urbanização ao longo da bacia (Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Na, Nb, P, Sr, Th, Ti e COT) enquanto que outros (As, Ca, K e Mg) aparecem associados à matriz geológica local. A análise integrada dos fluxos de transporte específico com o índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) e o fator de enriquecimento ( $FE_{Mn}$ ), permite destacar contribuição antrópica urbano-industrial por Na, P, Zn, Ni, Sr e Cr. Considerando somente a metade superior da bacia, a aplicação do método de *fingerprinting* por regiões mostrou que as formações geológicas que mais contribuem com sedimentos fluviais foram a Formação Guabirotuba (56,65%) e o Complexo Gnáissico-Migmatítico (43,35%). As regiões mais urbanas contribuíram com 78 a 91% do fluxo de sedimentos. Pouco sedimento (9 a 27%) produzido na região das cabeceiras chega até a metade da bacia, mesmo nos meses mais chuvosos. Considerando toda a bacia, 80 a 100% do fluxo de sedimentos vem das regiões mais densamente urbanizadas. O método de *fingerprinting* utilizando regiões como fontes, ao valer-se da variabilidade dos teores dos traçadores urbanos e geológicos, apresentou-se viável para discriminar entre regiões urbanas e estimar a produção relativa de sedimentos de cada região. Áreas urbanas são importantes produtoras de sedimentos fluviais e o método de *fingerprinting* por regiões pode ser aplicado como ferramenta para a gestão de recursos hídricos no ambiente urbano.

**Palavras-chave:** Sedimentos fluviais. Metais. Fingerprinting por regiões.

## ABSTRACT

River sediments form a special environmental compartment capable of storing organic compounds and metals, in general, presenting changes to their content in space and time that may be related to land use and geology. The growing concern about pollution caused by the amount of solid material in water bodies was the reason for the development of the *fingerprinting* method in recent decades, to identify sources of sediment. However, the large number of sources of sediments in the urban environment and the complex variability of the tracers contents turns the application of the method to medium and large basins into a challenging task. In this work the spatial variation of metals, phosphorus and total organic carbon in suspended sediments along a river under urban influence was assessed, by applying the *fingerprinting* method for the identification of regions that produce sediment on the basin of the Barigui River (264.91 km<sup>2</sup>), located in the metropolitan region of Curitiba. Using time integrated suspended sediment samplers and instantaneous sampling, samples of suspended sediment were obtained at four points (P1, P2, P3 and P4) with different levels of urban-industrial occupation along the basin, and each of those points delimited, respectively, a contribution region (AT, PT, PB and PC). Twenty-five samples were obtained for analysis of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr and COT, and the accumulation rates ( $I_{geo}$  and  $FE_{Mn}$ ) were calculated as well as specific transport flows for metals and COT. For the *fingerprinting* method analysis, each region was considered as a source, while the basin was also divided into regions depending on the geology and different levels of urbanization. Out of the 28 parameters analyzed, 20 showed positive rates for concentration variation along the basin, the highest being obtained for Th (381%), Na (214%), P (195%), Nb (195%), Zn (165%), Cr (116%), Sr (101%), Ti (100%), Ni (94.2%), Sn (78.5%) and Cd (76.4%). Some elements appear more closely associated to increased urbanization along the basin (Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Na, Nb, P, Sr, Th, Ti and COT) while others (As, Ca, K and Mg) seem associated to geology. The integrated analysis of specific transport flows with the geo-accumulation index ( $I_{geo}$ ) and the enrichment factor ( $FE_{Mn}$ ), shows the relevance of urban-industrial anthropogenic contribution by Na, P, Zn, Ni, Sr and Cr. Considering only the upper half of the basin, the application of the *fingerprinting* method by regions showed that the geological formations that contribute the most with river sediments were the Guabirotuba Formation (56.65%) and the Gneissic-Migmatitic Complex (43.35%). The most urbanized regions contributed with 78 to 91% of the sediment flow. Little sediment (9%–27%) produced in the headwater region reaches the center of the basin, even in the rainiest months. Considering the entire basin, 80 to 100% of the sediments flow comes from densely urbanized regions. The fingerprinting method, considering regions as sources, was used to distinguish urban regions and estimate the relative sediment production. Urban areas are important and complex producers of river sediment, and the fingerprinting method may be applied to identify regions that produce the most sediment, as a tool for the management of water resources in the urban environment.

**Key-words:** Fluvial sediments. Metals. Fingerprinting by regions.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - O CICLO HIDROSSEDIMENTOLÓGICO .....	22
FIGURA 2 - DIFERENTES ESCALAS GRANULOMÉTRICAS .....	24
FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÕES VERTICAIS DOS SEDIMENTOS EM UM CORPO HÍDRICO .....	25
FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÕES DE VELOCIDADES, CONCENTRAÇÕES DE SEDIMENTOS E DESCARGA SÓLIDA .....	26
FIGURA 5 - PROCESSOS DE TRANSPORTE E FORMAÇÃO DE SEDIMENTOS URBANOS.....	30
FIGURA 6 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGUI.....	48
FIGURA 7 - PRECIPITAÇÃO TOTAL MENSAL AO LONGO DO PERÍODO AMOSTRAL.....	53
FIGURA 8 - OCORRÊNCIA DOS SOLOS NA BACIA DO RIO BARIGUI .....	54
FIGURA 9 - BACIA DO RIO BARIGUI E ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	63
FIGURA 10 - REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS NO RIO BARIGUI: P1 – ALMIRANTE TAMANDARÉ, P2 – PARQUE TINGUI, P3 – PARQUE BARIGUI E P4 – PONTE CAXIMBA .....	64
FIGURA 11 - ÁREAS URBANAS, INDUSTRIAIS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	66
FIGURA 12 - AMOSTRADORES TORPEDO SENDO INSTALADOS EM P3 (A) E EM P1 (B).....	67
FIGURA 13 - AMOSTRADOR COM ACÚMULO DE SEDIMENTOS (A E B) E ACONDICIONAMENTO EM GARRAFAS (C E D) .....	68
FIGURA 14 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS ..	69
FIGURA 15 - FILTRAÇÃO À VÁCUO (A), AMOSTRA ÚMIDA APÓS FILTRAÇÃO (B) .....	71
FIGURA 16 – MICROBACIAS CUJOS DADOS FORAM UTILIZADOS NO CAPÍTULO 5 .....	72
FIGURA 17 – GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO POR ESTAÇÃO AMOSTRAL .....	81
FIGURA 18 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO POR ESTAÇÃO AMOSTRAL .....	82
FIGURA 19 – TAXAS DE VARIAÇÃO DOS METAIS E FÓSFORO E COT ENTRE P1 E P4 .....	83

FIGURA 20 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA OS METAIS, FÓSFORO E COT .....	85
FIGURA 21 – DENDROGRAMA COM ANÁLISE DE CLUSTER REALIZADA PARA AS AMOSTRAS (EIXO Y) A PARTIR DOS TEORES DE METAIS, FÓSFORO E COT (AT=P1, PT=P2, PB=P3 E PC=P4).....	86
FIGURA 22 – GRÁFICOS BOX-PLOT COM A VARIAÇÃO DE TEORES AO LONGO DOS PONTOS AMOSTRAIS. EM VERMELHO, VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO MINEROPAR (2005) E VALORES DE ALERTA SEGUNDO RESOLUÇÃO CONAMA 454/2012 (PARA COT E FÓSFORO).....	94
FIGURA 23 – GRÁFICOS BOX-PLOT DOS METAIS QUE APRESENTARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS ENTRE OS GRUPOS .....	100
FIGURA 24 – GEOLOGIA NA METADE SUPERIOR DA BACIA DO RIO BARIGUI .....	114
FIGURA 25 – CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS REGIÕES E A PRECIPITAÇÃO AO LONGO DE SEIS COLETAS .....	127
FIGURA 26 – REGIÕES DA BACIA DO RIO BARIGUI (AT, PT, PB E PC).....	128

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DIÂMETROS MÉDIOS DE ALGUNS MATERIAIS SÓLIDOS .....	22
TABELA 2 – VALORES DE PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS PARA DIFERENTES CATEGORIAS DE ÁREAS URBANAS .....	31
TABELA 3 - ESTUDOS QUE UTILIZARAM MÉTODO FINGERPRINTING DE SEDIMENTOS EM ÁREAS URBANAS.....	40
TABELA 4 – PRIMEIROS VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A USEPA (1977).....	42
TABELA 5 – VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A OMEE (1993) .....	43
TABELA 6 – VALORES DE REFERÊNCIA HOLANDESES SEGUNDO O VROM (2000).....	43
TABELA 7 - VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/2012 .....	44
TABELA 8 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E CLASSES DE QUALIDADE (MÜELLER, 1979).....	46
TABELA 9 - ÁREA DE DRENAGEM DA BACIA DO RIO BARIGUI .....	47
TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO FISIAGRÁFICA DA BACIA DO RIO BARIGUI ..	49
TABELA 11 - ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS CUJOS DADOS FORAM CONSIDERADOS .....	52
TABELA 12 - USOS DO SOLO NA BACIA DO RIO BARIGUI .....	56
TABELA 13 - VAZÕES MÉDIAS DIÁRIAS NO PERÍODO AMOSTRAL COM BASE NA ESTAÇÃO PONTE CAXIMBA ( $M^3 S^{-1}$ ) .....	57
TABELA 14 - VAZÕES MÉDIAS MENSIS NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS .....	59
TABELA 15 - RESUMO DE CARACTERÍSTICAS HIDROSEDIMENTOLÓGICAS DO RIO BARIGUI.....	60
TABELA 16 - RESUMO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO BARIGUI ..	61
TABELA 17 – ESTAÇÕES AMOSTRAIS NA BACIA DO RIO BARIGUI .....	62
TABELA 18 - USOS DO SOLO NOS SEGMENTOS DE BACIA ESTUDADOS.....	65
TABELA 19 - INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS NO RIO BARIGUI .....	66
TABELA 20 – CONDIÇÕES DE QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADAS (PPM).....	70
TABELA 21 - AGRUPAMENTO DOS METAIS E FÓSFORO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO .....	79

TABELA 22 - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA OS METAIS E P NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO .....	80
TABELA 23 - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA O CARBONO ORGÂNICO TOTAL NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO .....	82
TABELA 24 - VERIFICAÇÃO DA NORMALIDADE DOS DADOS.....	87
TABELA 25 - CORRELAÇÕES DE SPEARMAN OBTIDAS PARA OS ELEMENTOS ANALISADOS ( $P < 0,01$ ).....	89
TABELA 26 - RESULTADOS E VALORES DE REFERÊNCIA .....	92
TABELA 27 - COMPARATIVO ENTRE MESES MAIS SECOS E CHUVOSOS .....	99
TABELA 28 - ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO E CLASSES DE QUALIDADE ...	104
TABELA 29 - ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO $\geq 0$ POR REGIÕES DA BACIA ..	105
TABELA 30 - FATORES DE ENRIQUECIMENTO NORMALIZADOS POR ESCÂNDIO.....	107
TABELA 31 - TRANSPORTE ESPECÍFICO DE METAIS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO AO LONGO DO RIO BARIGUI.....	109
TABELA 32 - COMPARATIVO ENTRE TRANSPORTES ESPECÍFICOS DE DIVERSOS RIOS .....	110
TABELA 33 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE COMPARTIMENTOS GEOLÓGICOS.....	115
TABELA 34 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES.....	116
TABELA 35 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES ..	117
TABELA 36 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS .....	117
TABELA 37 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO .....	118
TABELA 38 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE NÍVEIS DE URBANIZAÇÃO NA BACIA.....	119
TABELA 39 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES.....	120
TABELA 40 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES ..	121
TABELA 41 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS .....	122
TABELA 42 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO .....	122



TABELA 43 - RESULTADOS DO TESTE U PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE DOIS SEGMENTOS DA BACIA.....	124
TABELA 44 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES.....	125
TABELA 45 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS .....	126
TABELA 46 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO .....	126
TABELA 47 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE SEGMENTOS DA BACIA.....	129
TABELA 48 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES.....	130
TABELA 49 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES ..	131
TABELA 50 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS .....	131
TABELA 51 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO .....	132

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	Introdução Geral .....	15
1.2	Justificativa .....	16
1.3	Hipótese .....	16
1.4	Objetivos .....	17
1.4.1	Objetivo Geral.....	17
1.4.2	Objetivos Específicos .....	17
1.5	Estrutura da Tese.....	17
1.6	Revisão de Literatura .....	18
1.6.1	Os Sedimentos: Aspectos Gerais.....	18
1.6.1.1	Conceituação .....	18
1.6.1.2	O Ciclo Hidrossedimentológico .....	19
1.6.1.3	Classificação Quanto ao Diâmetro dos Grãos.....	22
1.6.1.4	Distribuição dos Sedimentos em Corpos Hídricos .....	24
1.6.2	Sedimentos em Ambientes Urbanizados.....	28
1.6.3	<i>Fingerprinting</i> de Sedimentos.....	31
1.6.3.1	Breve Histórico e Evolução .....	32
1.6.3.2	Descrição Geral.....	33
1.6.3.3	Estudos de <i>Fingerprinting</i> de Sedimentos em Áreas Urbanas .....	39
1.6.4	Qualidade de Sedimentos e Índices de Geoacumulação .....	41
<b>2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
2.1	Área de Estudo .....	47
2.1.1	Estrutura Geral da Rede Hidrográfica .....	48
2.1.2	Geologia .....	50
2.1.3	Clima .....	51
2.1.4	Pedologia .....	53
2.1.5	Uso do Solo .....	56
2.1.6	Características Hidrossedimentológicas.....	57
2.1.7	Qualidade da Água .....	60
2.2	Estações Amostrais .....	62
2.3	Amostragem de Sedimentos em Suspensão .....	66
2.4	Tratamento e Análise das Amostras .....	69
2.5	Uso de Dados de Órgãos Oficiais .....	71
2.6	Análises Estatísticas .....	72
2.6.1	Método de <i>Fingerprinting</i> .....	73
<b>3</b>	<b>VARIAÇÃO ESPACIAL DE METAIS E FÓSFORO NOS SEDIMENTOS DE RIO INFLUENCIADO PELA URBANIZAÇÃO .....</b>	<b>78</b>
3.1	Introdução .....	78
3.2	Concentrações dos Metais e Fósforo.....	79
3.3	Granulometria e Carbono Orgânico Total do Sedimento em Suspensão ...	81
3.4	Concentrações e Uso do Solo .....	83
3.5	Concentrações e Valores de Referência.....	90
3.6	Avaliação de Efeitos de Sazonalidade .....	98
3.7	Conclusões do Capítulo .....	101

<b>4</b>	<b>ÍNDICES DE ACUMULAÇÃO E ESTIMATIVAS DE TRANSPORTE DE METAIS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO EM BACIA URBANA.....</b>	<b>103</b>
4.1	Introdução .....	103
4.2	Índice de Geoacumulação .....	103
4.3	Fator de Enriquecimento.....	106
4.4	Transporte Específico de Metais.....	108
4.5	Conclusões do Capítulo .....	111
<b>5</b>	<b>IDENTIFICAÇÃO DE REGIÕES PRODUTORAS DE SEDIMENTOS PELO MÉTODO DE FINGERPRINTING .....</b>	<b>112</b>
5.1	Introdução .....	112
5.2	Metade Superior da Bacia e a Geologia .....	113
5.2.1	Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores .....	114
5.2.2	Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores .....	115
5.2.3	Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes .....	116
5.2.4	Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte .....	118
5.3	Metade Superior da Bacia e os diferentes níveis de urbanização .....	119
5.3.1	Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores .....	119
5.3.2	Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores .....	120
5.3.3	Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes .....	121
5.3.4	Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte .....	122
5.4	Metade Superior da Bacia e os Efeitos de Sazonalidade .....	123
5.4.1	Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores .....	123
5.4.2	Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores .....	124
5.4.3	Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes .....	125
5.4.4	Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte .....	126
5.5	Todas as Regiões Amostradas .....	127
5.5.1	Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores .....	128
5.5.2	Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores .....	129
5.5.3	Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes .....	130
5.5.4	Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte .....	132
5.6	Conclusões do Capítulo .....	132
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES DA TESE E RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>134</b>
6.1	Conclusões e Análise Crítica .....	134
6.2	Recomendações .....	137
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>148</b>
	<b>Apêndice A – Mapa de Hidrografia da Bacia do Rio Barigui .....</b>	<b>149</b>
	<b>Apêndice B – Mapa de Declividades da Bacia do Rio Barigui .....</b>	<b>150</b>
	<b>Apêndice C – Mapa de Geologia da Bacia do Rio Barigui .....</b>	<b>151</b>
	<b>Apêndice D – Mapa de Uso do Solo da Bacia do Rio Barigui .....</b>	<b>152</b>
	<b>Apêndice E – Mapa de Geotecnia da Bacia do Rio Barigui .....</b>	<b>153</b>
	<b>ANEXO .....</b>	<b>154</b>
	<b>Anexo A – Resumo das Bases de Dados Utilizadas .....</b>	<b>155</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	- Alumínio
As	- Arsênio
AT	- Almirante Tamandaré
Ba	- Bário
Ca	- Cálcio
Cd	- Cádmio
CEMADEN	- Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais
Co	- Cobalto
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	- Carbono orgânico total
CPRM	- Serviço Geológico do Brasil
Cr	- Cromo
Cs	- Césio
CT	- Carbono total
Cu	- Cobre
D	- Diâmetro médio das partículas
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE	- Estação de tratamento de esgoto
ERM	- Erro relativo médio
Fe	- Ferro
FE <sub>Mn</sub>	- Fator de enriquecimento normalizado por manganês
h	- Hora
ha	- Hectare (10.000 m <sup>2</sup> )
I	- Declividade do leito
IAP	- Instituto Ambiental do Paraná
IAPAR	- Instituto Agrônomo do Paraná
I <sub>geo</sub>	- Índice de geoacumulação
IPARDES	- Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
IPPUC	- Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba
K	- Potássio
km	- Quilômetro
L	- Litro
La	- Lantânio
m	- Metro
Mg	- Magnésio
mg	- Miligrama
min	- Minuto
MINEROPAR	- Serviço Geológico do Paraná
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
Mn	- Manganês
MO	- Matéria orgânica

Na	- Sódio
Nb	- Nióbio
Ni	- Níquel
Nt	- Nitrogênio total
°C	- Graus Celsius
P	- Fósforo
Pb	- Chumbo
PB	- Parque Barigui
PC	- Ponte Caximba
ppm	- Partes por milhão
PT	- Parque Tingui
Pt	- Fósforo total
Q	- Vazão do rio
Qs	- Descarga do material sólido, em volume por unidade de tempo
RMC	- Região metropolitana de Curitiba
Sc	- Escândio
SEMA	- Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná
SMMA	- Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba
Sn	- Estanho
Sr	- Estrôncio
t	- Tempo
Th	- Tório
Ti	- Titânio
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
USEPA	- United States Environmental Protection Agency
V	- Vanádio
VMP	- Valor máximo permitido
Y	- Ítrio
Zn	- Zinco
Zr	- Zircônio
µg	- Micrograma

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento de áreas urbanas no entorno de corpos hídricos é uma realidade antiga no Brasil e no mundo. As primeiras cidades se desenvolveram em torno de corpos hídricos, principalmente rios. Em 1950, um terço da população mundial habitava áreas urbanas. Estima-se que em 2050, dois terços estejam residindo em regiões metropolitanas (HOROWITZ, 2009).

A taxa de urbanização brasileira passou de 31,24% em 1940 para 84,36% em 2010 (IBGE, 2016), e deve atingir 90% em 2020, gerando reflexos notáveis na qualidade dos recursos hídricos mais próximos e à jusante de áreas densamente urbanizadas.

A preocupação com a qualidade dos recursos hídricos em ambientes urbanos tem crescido muito nas últimas décadas, notadamente pelo crescimento da urbanização, pela dificuldade em se evitar que fontes poluidoras atinjam os corpos hídricos e por problemas com aporte excessivo de sedimentos oriundos de áreas urbanas (DAVIS & FOX, 2009; FRANZ *et al.*, 2014). Os sedimentos em corpos hídricos urbanos, assim como ocorre em ambientes rurais, possuem grande potencial de reter metais e nutrientes (DE MIGUEL *et al.*, 2005; TAYLOR & OWENS, 2009), podendo funcionar como destino e, também, como fontes de poluição para os ecossistemas limítrofes (BURTON JR., 2002).

Para se almejar qualquer quadro de melhora na qualidade das águas e sedimentos no ambiente urbano, a identificação da contribuição das principais fontes ou regiões produtoras de sedimentos são etapas importantes (CARTER *et al.*, 2003; CUI *et al.*, 2010). O desequilíbrio na produção de sedimentos dentro de uma bacia hidrográfica tipicamente urbana pode estar associado à falta de vegetação ciliar, ao despejo de resíduos da construção civil em locais inadequados, ao lançamento de esgoto não tratado, que são problemas tipicamente urbanos (SILVA *et al.*, 2013;

FROEHNER & MARTINS, 2008). Ruas pavimentadas e não pavimentadas, áreas em obras, áreas residenciais e industriais, além de estações de tratamento de esgotos, são algumas das inúmeras fontes potenciais de produção de sedimentos no meio urbano (SILVA *et al.*, 2015; FRANZ *et al.*, 2014; DE MIGUEL *et al.*, 2005).

Pesquisas que tiveram por objetivo identificar e estimar a contribuição de fontes de sedimentos fluviais no meio urbano utilizaram, em sua maioria, o método chamado de *fingerprinting* de sedimentos (DAVIS & FOX, 2009). Considerando a complexidade dos processos de mistura que ocorrem no meio urbano, o grande número de possíveis fontes de sedimentos que podem existir (POLETO *et al.* 2009), este trabalho se propõe a identificar a contribuição de regiões urbanas produtoras de sedimentos fluviais. O método de *fingerprinting* é aqui aplicado para estimar o quanto cada região urbana contribui para a carga de sedimentos encontrada numa seção da bacia, e não o quanto cada fonte, especificamente, contribui.

Essa abordagem simples e inovadora parte do conhecimento básico da variação geoquímica dos sedimentos da bacia e oferece uma nova ferramenta com aplicação potencial na gestão de recursos hídricos urbanos.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Áreas urbanas são importantes produtoras de material sólido, que acaba por se depositar em corpos hídricos gerando problemas físicos, químicos e biológicos. Estudos de identificação de fontes de sedimentos em bacias urbanas médias e grandes esbarram em dificuldades de amostragem suficiente de todas as possíveis fontes (pontuais e difusas). Ainda, há grande variabilidade nos teores dos elementos traçadores devido a complexos mecanismos de mistura, que muitas vezes não permitem a discriminação das fontes. Justifica-se a presente pesquisa ao propor uma abordagem simplificada que permite identificar a contribuição relativa de regiões produtoras de sedimentos em bacias urbanas médias e grandes.

## 1.3 HIPÓTESE

A variabilidade geoquímica dos sedimentos fluviais ao longo de uma bacia sob influência urbana guarda estreita relação com o fundo geológico e com as alterações no uso do solo na bacia. Essa complexa variabilidade define uma

assinatura geoquímica mista, com contribuições geológicas e antrópicas, que pode ser utilizada para identificar regiões que mais produzem sedimentos no meio urbano.

## 1.4 OBJETIVOS

### 1.4.1 Objetivo Geral

Avaliar a variação da composição geoquímica dos sedimentos em suspensão e identificar a contribuição relativa de regiões produtoras de sedimentos em bacia sob influência urbana.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos:

- Avaliar a variação espacial da concentração de metais selecionados, fósforo e carbono orgânico total nos sedimentos em suspensão de rio sob influência da urbanização;
- Calcular índices de acumulação para os diversos metais com a finalidade de caracterizar a qualidade dos sedimentos em suspensão ao longo da bacia;
- Estimar fluxos de transporte de espécies metálicas e fósforo sorvidos aos sedimentos em suspensão;
- Utilizar o método de *fingerprinting* para estimar a contribuição relativa de regiões na produção de sedimentos em suspensão.

## 1.5 ESTRUTURA DA TESE

Este documento está estruturado em capítulos com conteúdos conforme breve relato descrito a seguir.

O capítulo 1 é parte introdutória do trabalho, apresentando a hipótese, os objetivos e a revisão de literatura.

No capítulo 2 é apresentada a caracterização da área de estudo, os materiais e métodos utilizados na pesquisa: estações de coleta de amostras, levantamento de



uso do solo, procedimentos analíticos, dados secundários obtidos e cedidos por órgãos oficiais e análises estatísticas.

O capítulo 3 expõe de forma exploratória os resultados dos teores de metais, fósforo e COT encontrados nos sedimentos em suspensão ao longo da área de estudo. Discorre sobre valores de referência e sobre quais metais apresentam relação com o aumento da urbanização ao longo da bacia.

No capítulo 4 os resultados apresentados no capítulo 3 são discutidos na forma de índices de geoacumulação, com enfoque na qualidade dos sedimentos a partir de valor de referência local. Também consta no capítulo 4 o cálculo de fluxos de transporte dos metais sorvidos aos sedimentos, considerando variáveis hidrossedimentológicas.

O capítulo 5 apresenta a aplicação do método de *fingerprinting* de sedimentos por regiões, com identificação da contribuição relativa de subáreas na produção de sedimentos fluviais.

O capítulo 6 apresenta as conclusões da tese e as recomendações para trabalhos futuros.

## 1.6 REVISÃO DE LITERATURA

### 1.6.1 Os Sedimentos: Aspectos Gerais

#### 1.6.1.1 Conceituação

O termo sedimento pode ser aplicado para definir o material sólido depositado pelo vento, gelo e outros agentes. Também pode ser utilizado para definir o material erodido que foi transportado e depositado pela água (FENDRICH *et al.*, 1997). Existe, portanto, uma dupla delimitação à terminologia sedimentos, uma mais geral, que envolve vários agentes de mobilização, transporte e deposição de material sólido; e outra mais específica, aplicada comumente em estudos de recursos hídricos, que se aplica ao material sólido depositado nos rios, lagos e reservatórios. Este trabalho se valerá da conceituação mais específica, aplicada em estudos de rios: os sedimentos fluviais.

O material sólido pode ser encontrado num corpo hídrico basicamente sob três formas: no leito (fundo), em suspensão e dissolvido (CARVALHO, 2008). As partículas mais pesadas deslocam-se junto ao fundo, por rolamento, deslizamento

ou saltação, constituindo a descarga de fundo. As partículas mais leves são transportadas ao longo de todo o fluido constituindo a descarga em suspensão. Uma terceira modalidade de transporte ocorre em solução, com o material sólido dissolvido no meio líquido (VON SPERLING, 2007).

A proporção entre os compartimentos leito (fundo), em suspensão e dissolvido é bastante variável de acordo com características dos sedimentos, do corpo d'água, do uso do solo na bacia hidrográfica e do regime hidrológico. Mesmo o compartimento em suspensão apresenta grande variabilidade entre a porção próxima à superfície e aquela próxima ao fundo do rio (MEADE, 1985). Christofolletti (1981) aponta, de maneira grosseira, que a descarga em suspensão corresponde a cerca de 90% a 95% da carga sólida nos rios. A descarga de fundo, embora proporcionalmente bem menos significativa em termos de carga, está intimamente ligada à morfologia do canal fluvial. A descarga dissolvida possui relação com a geologia, topografia e tipos de solo (STALLARD & EDMOND, 1983).

De maneira geral, pode-se afirmar que os sedimentos fluviais apresentam grande variabilidade em composição, estando inclusos carbonatos, argilominerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, além de partículas antrópicas formadas por vidro, resíduos de processos biológicos, industriais e da construção civil. Os sedimentos em ambientes fluviais são, portanto, produto de uma composição de partículas primárias como grãos de quartzo ou argilominerais, combinados com a matéria orgânica, formando um agregado (POLETO, 2008).

A composição do solo superficial da bacia - ou de parte dela (GIBBS, 1965) - e a composição dos sedimentos fluviais possuem estreita ligação, pois quando da ocorrência de chuvas, a camada superficial do solo passa a ser erodida e transportada para a calha do rio, transformando-se em sedimento fluvial. Em bacias urbanas, além da relação com os tipos de solo, há intensa contribuição de partículas antrópicas na composição dos sedimentos, o que, em determinadas concentrações, pode caracterizar o sedimento como poluído e como um compartimento que oferece risco ambiental (ISHIKAWA *et al.*, 2009).

#### 1.6.1.2 O Ciclo Hidrossedimentológico

O ciclo hidrossedimentológico envolve a remoção, o transporte e a deposição de partículas sólidas presentes no leito, margem fluvial ou na superfície da bacia hidrográfica, sendo este intimamente ligado ao ciclo hidrológico (TUCCI, 2000). Uma

gama de fatores ambientais ou antrópicos pode gerar o desprendimento de partículas sólidas do meio original, gerando a etapa de **desagregação**. Esta etapa pode ocorrer em decorrência de reações químicas, flutuações de temperatura, ações mecânicas ou outros fatores ambientais que não envolvem diretamente o ciclo hidrológico. O impacto das gotas de chuva sobre o solo, juntamente com a ação antrópica, são os processos que mais contribuem para a desagregação (TUCCI, 2007).

Uma vez desagregadas, as partículas podem se deslocar no processo de **erosão** hídrica quando as forças hidrodinâmicas exercidas pelo escoamento ultrapassam a resistência por elas oferecida, que tem sua origem principalmente no peso das partículas e na força de coesão. A coesão constitui a força de resistência por excelência das partículas mais finas, enquanto o peso das partículas é a principal força resistente para as areias e o material de maior granulometria. No primeiro caso, os sedimentos são qualificados como coesivos e no segundo de não coesivos ou granulares (MARCONDES, 2011). A erosão de margem, entendida como o desprendimento de partículas das margens dos rios, também deve ser considerada como fonte de entrada de material sólido em um canal fluvial.

Uma vez no canal fluvial, os sedimentos podem ser **transportados** por arraste (descarga de fundo), em suspensão ou dissolvidos, dependendo de características físicas das partículas (por exemplo: granulometria, velocidade de queda) e de características do fluxo (balanço de forças hidrodinâmicas, morfologia do canal). A parcela em suspensão pode provir da bacia vertente, do fundo ou das paredes da calha, enquanto o arraste é exclusivamente constituído de material encontrado no fundo (TUCCI, 2007).

Outra etapa possível é a **sedimentação**, que é a deposição das partículas no fundo por ação da gravidade. Essa etapa pode ser impedida ou retardada por efeitos de resistência gerados pela turbulência do escoamento.

A **deposição** é a parada total da partícula em suspensão recém decantada sobre o fundo, ou daquela transportada por arraste. A deposição é por algumas vezes confundida com a sedimentação, no entanto, deve-se atentar que na sedimentação, uma partícula recém-decantada pode continuar movimentando-se após entrar em contato com o fundo (TUCCI, 2007).

A **consolidação** é entendida como a compactação do material devido ao próprio peso dos sedimentos, à pressão hidrostática, ou qualquer outro fenômeno que venha a aumentar a densidade dos depósitos (VON SPERLING, 2007).

A **remobilização** de sedimentos consiste no retorno das partículas para a coluna d'água e pode ocorrer por diversos fatores naturais, como ondas de cheia, ou antrópicos, como obras de dragagem. A dinâmica da remobilização reintroduz no sistema partículas que estavam depositadas ou consolidadas no fundo (CARVALHO, 2008).

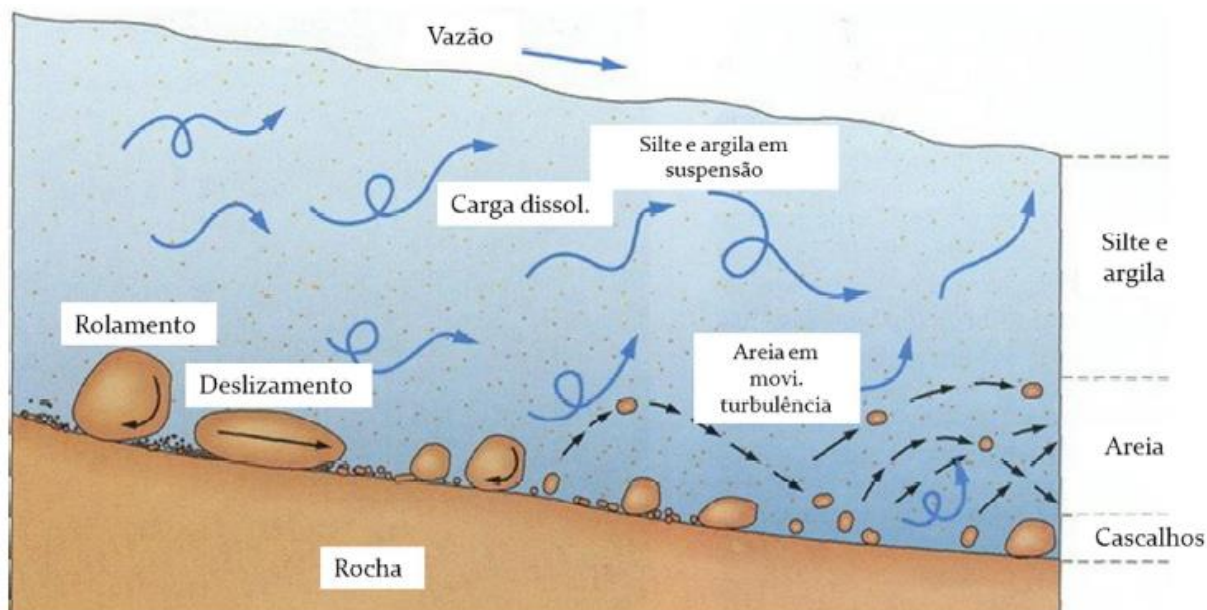
Dessa forma, a dinâmica de sedimentos é governada por fatores hidrológicos, fisiográficos e morfológicos. Destes destacam-se a quantidade e a distribuição das precipitações, a estrutura geológica, as condições topográficas e pedológicas e a cobertura vegetal. Estes fatores influenciam a formação do material intemperizado na bacia hidrográfica e o carreamento destes até os rios. Os constituintes intemperizados das rochas são transportados em solução química e compõem parte da carga dissolvida dos cursos d'água. O fluxo e o transporte de sedimentos constituem respostas aos processos e ao estado de equilíbrio atuantes no sistema fluvial (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Portanto, o movimento sedimentar abrange os processos de desagregação, erosão, transporte, sedimentação, depósito e consolidação, envolvendo toda a dinâmica da bacia de drenagem.

A Figura 1 apresenta o ciclo hidrossedimentológico e seus principais processos ocorrentes em um rio.

A erosão e a deposição são os processos que mais se sobressaem pela maior importância de suas ocorrências e por seu papel-chave na redistribuição dos sedimentos dentro de uma bacia hidrográfica (TUCCI, 2007)

FIGURA 1 - O CICLO HIDROSSEDIMENTOLÓGICO



FONTE: Marcondes (2011).

#### 1.6.1.3 Classificação Quanto ao Diâmetro dos Grãos

Analogamente ao que é aplicado aos solos, é possível classificar os sedimentos em função do diâmetro ( $D$ ) dos grãos constituintes, ou seja, em função da granulometria. A Tabela 1 apresenta a classificação granulométrica dos sólidos segundo a ABNT NBR 6.502/1995:

TABELA 1 - DIÂMETROS MÉDIOS DE ALGUNS MATERIAIS SÓLIDOS	
MATERIAL	FAIXA GRANULOMÉTRICA
Argila	$D < 0,002 \text{ mm}$
Silte	$0,002 < D < 0,060 \text{ mm}$
Areia	$0,060 < D < 2 \text{ mm}$
Pedregulho	$2 < D < 60 \text{ mm}$

FONTE: ABNT (1995).

Algumas variações na classificação acima são encontradas na literatura, principalmente em função de diferentes valores adotados pela A.S.T.M (American Society for Testing Materials), A.A.S.H.T.O. (American Association for State Highway and Transportation Officials) e M.I.T (Massachusetts Institute of Technology). A Figura 2 apresenta um comparativo entre diferentes escalas granulométricas.

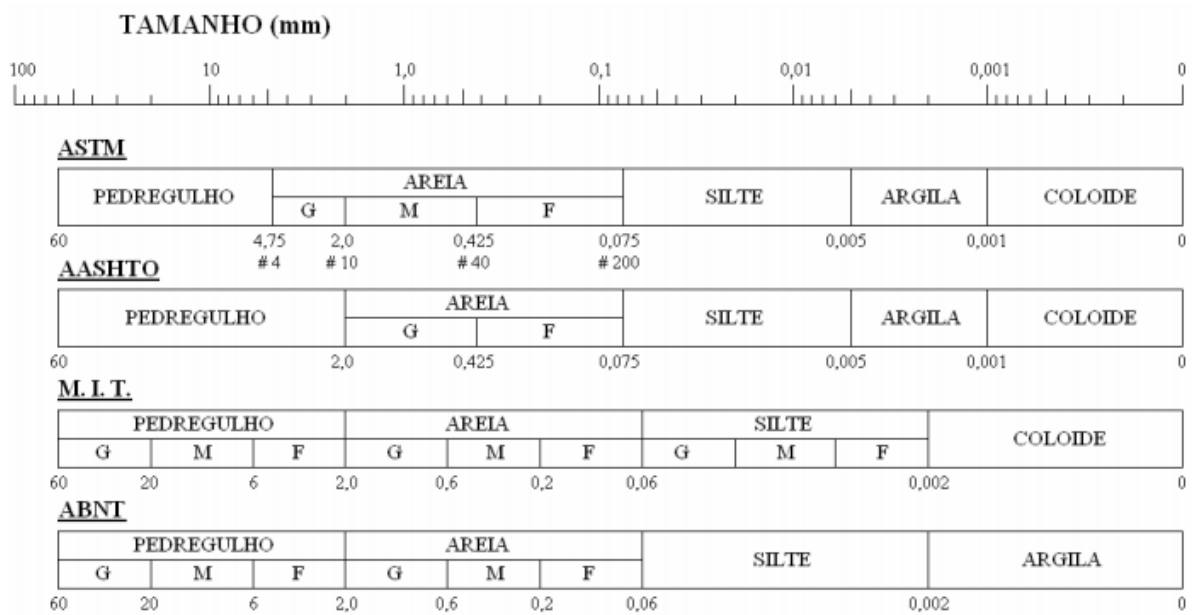
No Brasil, a ABNT NBR 6.502/1995 apresenta as seguintes terminologias:

- **Bloco de rocha** – Fragmentos de rocha transportados ou não, com diâmetro superior a 1,0 m.

- **Matacão** – fragmento de rocha transportado ou não, comumente arredondado por intemperismo ou abrasão, com uma dimensão compreendida entre 200 mm e 1,0 m.
- **Pedregulho** – solos formados por minerais ou partículas de rocha, com diâmetro compreendido entre 2,0 e 60,0 mm. Quando arredondados ou semi-arredondados, são denominados cascalhos ou seixos. Divide-se quanto ao diâmetro em: pedregulho fino – (2 a 6 mm), pedregulho médio (6 a 20 mm) e pedregulho grosso (20 a 60 mm).
- **Areia** – solo não coesivo e não plástico formado por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm. As areias de acordo com o diâmetro classificam-se em: areia fina (0,06 mm a 0,2 mm), areia média (0,2 mm a 0,6 mm) e areia grossa (0,6 mm a 2,0 mm).
- **Silte** – solo que apresenta baixa ou nenhuma plasticidade, baixa resistência quando seco ao ar. Suas propriedades dominantes são devidas à parte constituída pela fração silte. É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.
- **Argila** – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm. Apresentam características marcantes de plasticidade; quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco, apresenta coesão suficiente para construir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos. Caracteriza-se pela sua plasticidade, textura e consistência em seu estado e umidade naturais.

Para o estudo quantitativo e qualitativo de sedimentos em corpos hídricos, as granulometrias areia, silte e argila são consideradas. Em se tratando de estudos de qualidade de sedimentos, que relacionam elementos traço, nutrientes e matéria orgânica com a granulometria, as frações silte e argila são as mais importantes devido à maior área superficial específica e maior capacidade de troca catiônica que possuem, que implicam numa maior capacidade de adsorção (POLETO et al., 2009a).

FIGURA 2 - DIFERENTES ESCALAS GRANULOMÉTRICAS



FONTE: Carvalho (2008).

#### 1.6.1.4 Distribuição dos Sedimentos em Corpos Hídricos

Por possuírem características distintas de composição e por estarem diretamente relacionados à dinâmica do corpo hídrico, os sedimentos apresentam variações de distribuição vertical (na coluna d'água), na seção transversal, na longitudinal, além de variarem ao longo do tempo.

Carvalho (2008) destaca que a natureza procura um equilíbrio próprio, considerado estável para o rio. A Equação 1 apresenta uma formulação para expressar e averiguar esse estado de equilíbrio hidrossedimentológico:

$$Q_s \times D \cong Q \times I \quad (1)$$

onde:

$Q_s$  = descarga do material sólido, em volume por unidade de tempo;

$D$  = diâmetro médio das partículas do leito;

$Q$  = vazão do rio;

$I$  = declividade do leito.

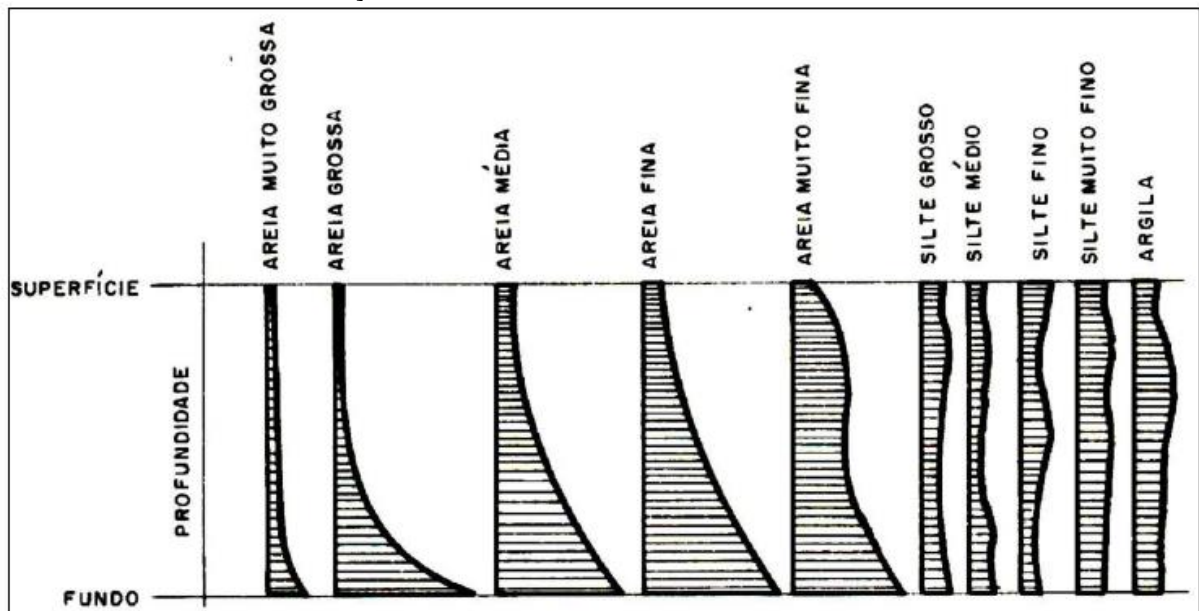
Se há mudança na quantidade de descarga sólida, o rio responde reagindo conforme alterações impostas. Se a carga sólida é grande, haverá uma tendência de formação de depósitos e ocorrerá o assoreamento do leito do rio. Ao contrário, se a

carga sólida é pequena o rio responde com a degradação do leito (VON SPERLING, 2007).

### Distribuição Vertical

Uma partícula em suspensão está sujeita à ação do seu peso e, principalmente, à ação da velocidade de corrente na direção horizontal. As partículas mais grossas do sedimento em suspensão, que são as areias, apresentam uma variação crescente da superfície para o fundo. As partículas finas como silte e argila têm uma distribuição razoavelmente uniforme na vertical (Figura 3).

FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÕES VERTICAIS DOS SEDIMENTOS EM UM CORPO HÍDRICO



FONTE: Carvalho (2008).

Deve-se considerar que a temperatura gera variações na concentração de sedimentos finos em suspensão, pela variação da viscosidade - em águas mais frias a viscosidade diminui e a concentração de sedimentos finos em suspensão aumenta (TUCCI, 2007). Assim, podem ser encontrados perfis distintos dos apresentados na Figura 3.

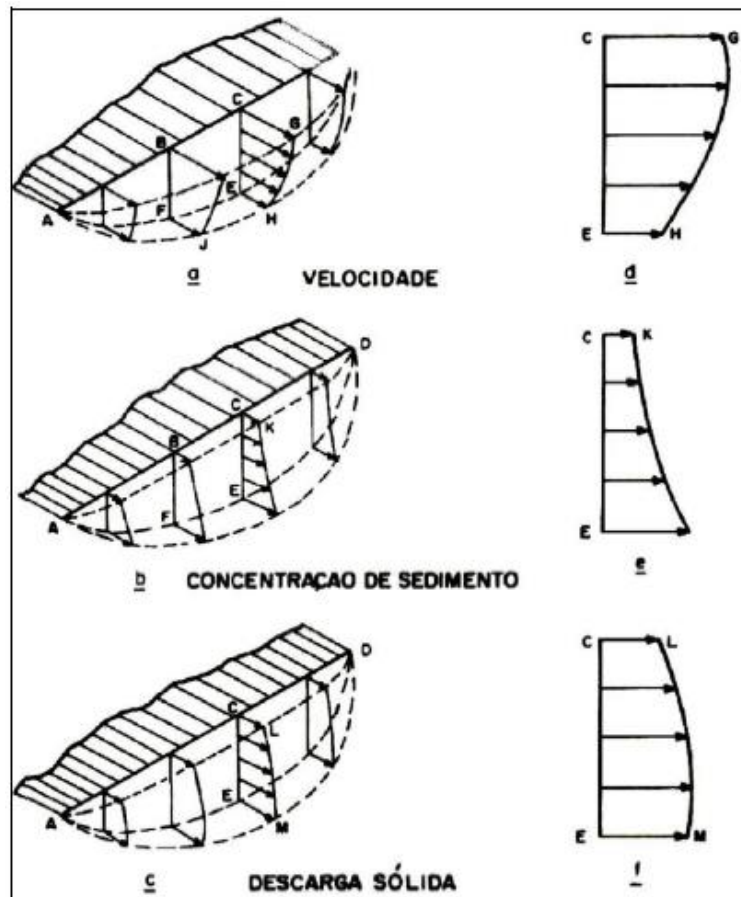
### Distribuição Transversal

Na seção transversal os sedimentos variam de concentração em função da velocidade de corrente, da disponibilidade de sedimentos e de sua granulometria (CARVALHO, 2008). Uma vez que as velocidades são menores nas margens, as



concentrações de sedimentos serão também menores nas margens, aumentando em direção ao centro do corpo fluvial. Como se observa na Figura 4, os perfis de descargas sólidas (ilustrações c e f) aparecem como combinações dos perfis de velocidade (a e d) e concentração de sedimento (b e e).

FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÕES DE VELOCIDADES, CONCENTRAÇÕES DE SEDIMENTOS E DESCARGA SÓLIDA



FONTE: Carvalho (2008).

### Distribuição Longitudinal

Na direção longitudinal, a distribuição de sedimento no curso de água é melhor expressa em termos de produção de sedimento, considerando um valor médio da descarga sólida em relação à área de drenagem da bacia contribuinte (CARVALHO, 2008).

Observa-se que as cabeceiras dos rios são compostas por sedimentos de tamanhos maiores como pedras, pedregulhos e seixos. Na medida em que vão sendo transportados, esses materiais vão se fracionando em sedimentos de granulometria menor, passando a areia grossa, média e fina gradativamente para jusante. Os sedimentos mais finos são transportados em suspensão, enquanto que

os mais grossos são transportados no leito. À medida que o curso de água se desenvolve para a jusante, mais material fino é produzido. Parte desse material fino vai sendo depositado nas margens em forma de lama (MARCONDES, 2011).

Segundo Carvalho (2008), em geral, na parte alta da bacia há maior erosão e maior transporte de sedimentos (maior degradação dos solos e produção de sedimentos). Na parte média da bacia ocorre uma região de transição, com formação de meandros e braços. Na parte baixa da bacia ocorre menor erosão e formação de depósitos (forte aggradação).

### **Distribuição Temporal**

A variação temporal da distribuição de sedimentos em corpos hídricos apresenta-se muito ligada à incidência de precipitações. Eventos de maior intensidade pluviométrica ou períodos mais chuvosos aumentam temporariamente o aporte de sedimentos para os corpos hídricos (CARVALHO, 2008; POLETO, 2008). É estimado pela literatura que cerca de 90% da carga anual de sedimentos em suspensão é transportada em 10% do tempo (PHILLIPS *et al.*, 2000).

Portanto, caracteriza-se a distribuição temporal da carga de sedimentos como de alta variabilidade, a depender da intensidade das precipitações e da ocorrência ou não de chuva anterior que mantenha o solo úmido (POLETO *et al.*, 2009b). Além destes fatores que contribuem para a variabilidade entre eventos, ocorre variabilidade entre a ascensão e a descida do hidrograma, definindo também uma complexa variabilidade intra-eventos (MAIER, 2013). Na ascensão, os sedimentos de fontes mais próximas e disponíveis na calha fluvial são transportados; já na descida do hidrograma outras fontes passam a contribuir com maior representatividade (MARTÍNEZ-CARRERAS *et al.*, 2010).

Resultados obtidos por Poleto *et al.* (2005) demonstraram que as principais fontes de sedimentos na bacia urbana estudada (em Viamão-RS) foram a calha fluvial, as ruas não pavimentadas e as ruas pavimentadas. No pico do hidrograma de um evento amostrado, a contribuição predominante foi relativa às ruas pavimentadas (72%), seguida da calha fluvial (20%) e das ruas não pavimentadas (8%). Na descida do hidrograma (1 hora depois do pico), a contribuição das vias pavimentadas se reduziu a 42%, crescendo a contribuição da calha fluvial (45%) e a contribuição das ruas não pavimentadas (13%). Na descida do hidrograma (2 horas depois do pico), a contribuição das vias pavimentadas se reduziu a 35%,

desapareceu a contribuição da calha fluvial e passou a ser predominante a contribuição das ruas de terra (65%).

#### 1.6.2 Sedimentos em Ambientes Urbanizados

O transporte e a deposição de sedimentos ocorrem de forma natural na superfície do planeta. O próprio processo de intemperismo de rochas e formação de solos aluvionares é um exemplo natural de transporte e deposição de sedimentos. No entanto, as partículas nos sedimentos podem ser afetadas em quantidade e qualidade pelas ações humanas, sendo estas responsáveis pela complexidade dos estudos de sedimentos (POLETO, 2008).

O processo de urbanização gerou, como uma das primeiras consequências, uma devastação de grandes áreas de vegetação original com subsequente impermeabilização daquele solo devastado por construções de vários tipos (PACKMAN *et al.*, 1999). Os processos erosivos, tanto rurais como urbanos, só passam a ocorrer quando a capacidade de infiltração da água no solo é menor do que a intensidade das chuvas. Com a retirada da cobertura vegetal do solo, a ação do escoamento superficial é superior à infiltração. A urbanização, uma das formas mais drásticas de alterações ambientais, impõe estruturas pouco permeáveis, influenciando na diminuição da infiltração, com consequente concentração e aumento da velocidade das águas superficiais (POLETO, 2008).

Além da substituição da cobertura vegetal por superfícies impermeáveis, outras ações antrópicas podem ser citadas como importantes na relação entre urbanização e os sedimentos fluviais: concentração e lançamento de grandes cargas de esgotos sem tratamento (ou parcialmente tratados) e adição de contaminantes químicos através das mais diversas fontes (indústrias, vias asfaltadas, etc.).

Para a mitigação dos efeitos da poluição e para desenvolver habilidade em prever a distribuição, transferência e destino final dos sedimentos torna-se essencial identificar as fontes ou regiões críticas geradoras de sedimentos urbanos. Os sedimentos fluviais em suspensão são compostos por uma mistura de partículas originadas em diferentes localizações e fontes, dentro da bacia hidrográfica de contribuição, que influencia na qualidade dos sedimentos finos, que por sua vez permite compreender a dinâmica dos processos de transferência dos sedimentos da bacia vertente para a calha fluvial (POLETO, 2008).

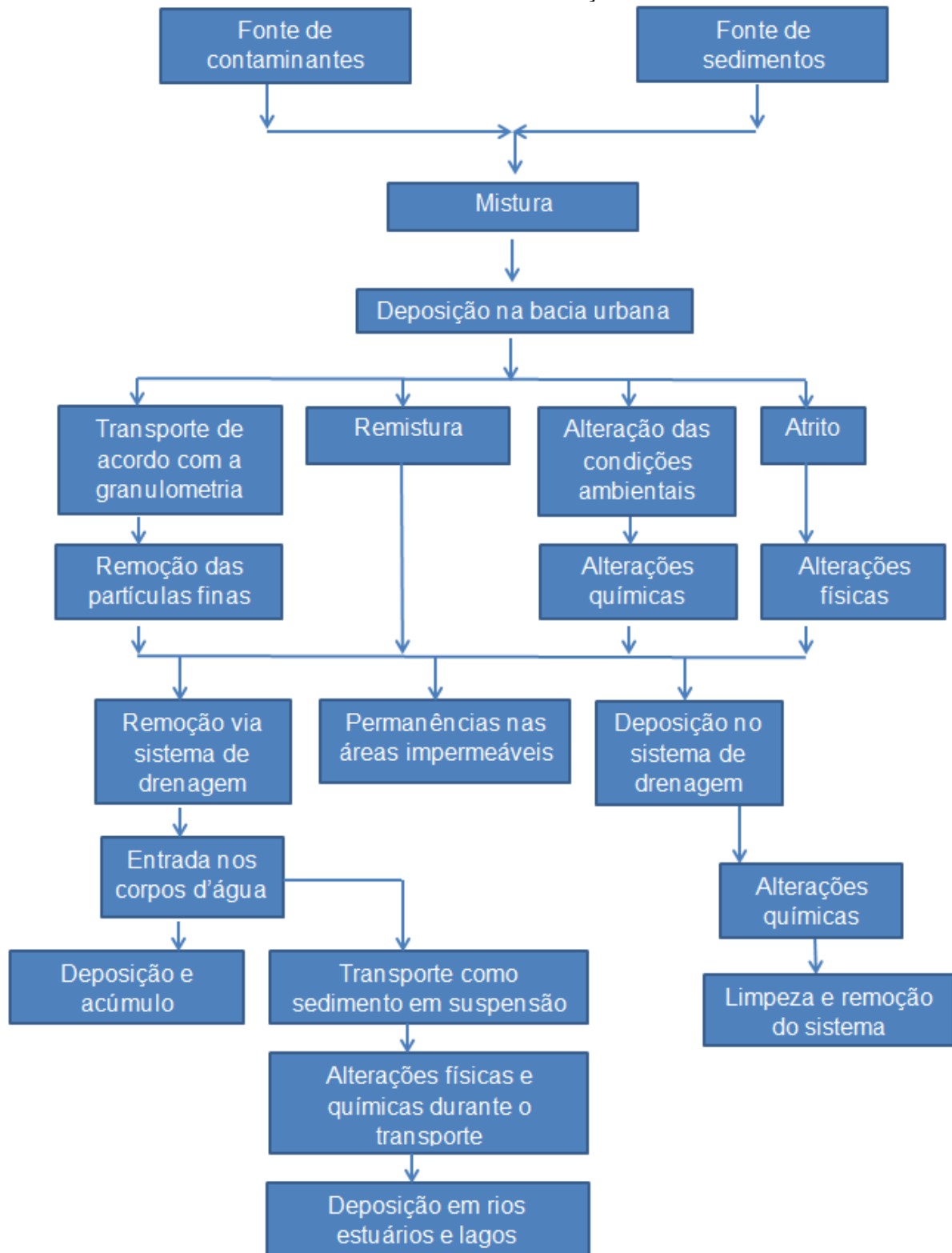
Os sedimentos fluviais em ambientes urbanos, ou influenciados pela urbanização, podem ser atribuídos a fontes naturais e antrópicas, e passam por diversos processos de transporte e formação (Figura 5). Sedimentos e contaminantes se misturam na bacia urbana, podendo ser transportados de acordo com a granulometria, sofrer remistura, passar por alterações químicas e físicas. Esse material sólido pode, então, ser depositado no sistema de drenagem, pode permanecer em áreas impermeáveis ou ser removido via sistema de drenagem até atingir corpos d'água.

Nos corpos d'água, os sedimentos podem sofrer deposição e acúmulo ou serem transportados como sedimentos em suspensão, sofrendo alterações físicas e químicas durante o transporte (Figura 5).

Durante a expansão urbana, segundo Tucci (2003), ocorre expressivo aumento da produção de sedimentos na bacia hidrográfica devido a atividades como construções, limpeza de terrenos para novos loteamentos, construção de ruas e rodovias, entre outras causas. A maior parte dos estudos realizados com sedimentos em áreas urbanas aponta as áreas impermeabilizadas e os sistemas de drenagem como os principais locais para acúmulo de sedimentos, que, conseqüentemente, se tornam fontes de sedimentos para os ambientes aquáticos em períodos chuvosos (POLETO *et al.*, 2009a).

O trabalho de Nelson & Booth (2002), realizado na região noroeste dos Estados Unidos, apresenta valores de produção de sedimentos para diferentes categorias de áreas urbanas e usos do solo. Na Tabela 2 é possível notar que rodovias não pavimentadas (com cascalho), áreas em obras, áreas comerciais e rodovias pavimentadas, são em ordem decrescente, os usos do solo que mais produzem sedimentos.

FIGURA 5 - PROCESSOS DE TRANSPORTE E FORMAÇÃO DE SEDIMENTOS URBANOS



FONTE: Poletto (2008).

TABELA 2 – VALORES DE PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS PARA DIFERENTES CATEGORIAS DE ÁREAS URBANAS

CATEGORIA DE USO DO SOLO	PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS ( $t\ km^{-2}\ ano^{-1}$ )
Área urbana com baixa densidade residencial	5,0
Área urbana com moderada densidade residencial	32,2
Área urbana com alta densidade residencial	35,0
Área em construção (em obras)	97,0
Área urbana comercial	80,5
Rodovia pavimentada	50,2
Rodovia não pavimentada e com cascalho	340,0

FONTE: Nelson & Booth (2002).

Uma vez apresentada a ideia de que ambientes urbanos são produtores consideráveis de sedimentos, passa-se a discutir sobre como identificar as fontes ou regiões produtoras de sedimentos fluviais dentro desse complexo ambiente. Essa identificação tem sido alvo de poucos estudos (POLETO, 2008) dada à complexidade inerente aos estudos de carga poluidora difusa em ambientes urbanos.

### 1.6.3 *Fingerprinting* de Sedimentos

O método de *fingerprinting* (ou rastreamento de fontes) se baseia na capacidade de distinguir entre fontes potenciais de sedimentos por meio de um número de propriedades físicas e químicas, onde comparações dessas propriedades com informações equivalentes das amostras de sedimentos fluviais permitem identificar a contribuição relativa das diferentes fontes potenciais no fluxo de sedimentos numa seção de bacia hidrográfica (WALLING, 2004; DAVIS & FOX, 2009).

O uso do solo para áreas de agricultura, pastagens, margens de rios (KRAUSE *et al.*, 2003; MINELLA *et al.*, 2004), solos que sofreram queimadas (BLAKE *et al.*, 2006), reflorestamentos (SCHULLER *et al.*, 2013) e áreas urbanas (FRANZ *et al.*, 2014; CARTER *et al.*, 2003; DE MIGUEL *et al.*, 2005) tem sido estudado quanto à contribuição relativa no fluxo de sedimentos em suspensão por meio do método de *fingerprinting*.

Entre os diversos estudos que já utilizaram o método são ainda poucas as aplicações em bacias hidrográficas urbanas. Possivelmente, a complexidade dos processos envolvidos no ambiente urbano, a diversidade de fontes e a presença de

vários contaminantes associados a sedimentos são alguns dos fatores que tornam esses estudos desafiadores (POLETO *et al.*, 2005; DAVIS & FOX, 2009).

#### 1.6.3.1 Breve histórico e evolução

Na década de 70 alguns pesquisadores iniciaram estudos para buscar identificar fontes de sedimentos em suspensão por meio de rastreamento das fontes ou *fingerprinting* (KLAGES & HSIEH, 1975; WALL & WILDING, 1976; WALLING *et al.*, 1979). Esses primeiros trabalhos utilizaram com sucesso traçadores geoquímicos, mineralógicos e magnéticos, porém visavam distinguir entre um número bastante reduzido de fontes e com um enfoque qualitativo (WALLING, 2005).

Nas décadas seguintes o método foi sendo aperfeiçoado com o uso de traçadores adicionais tais como cor (GRIMSHAW & LEWIN, 1980) e principalmente radioisótopos como o Césio-137, Chumbo-210 e Berílio-7 (PEART & WALLING, 1986; WALLING *et al.*, 1999). Yu & Oldfield (1989) fizeram a proposição de um modelo estatístico multivariado para a avaliação de seis possíveis fontes de sedimentos, recomendando como estratégia: 1) separar estatisticamente as fontes através de parâmetros discriminantes em uma análise de cluster; e 2) desenvolver um modelo de regressão multivariado, com uma rotina de minimização dos erros pelo método dos mínimos quadrados. Esse trabalho destacou o fato de que cálculos quantitativos são mais úteis do que descrições puramente qualitativas, permitindo identificar quais fontes estão contribuindo para a descarga sólida no rio e quanto de material está saindo destes locais. Essa incorporação de modelos de mistura com enfoque quantitativo é apontada por Walling (2005) como um grande avanço metodológico do *fingerprinting*.

Tão importante quanto os modelos de mistura com enfoque quantitativo é a escolha de traçadores que, individualmente e posteriormente em conjunto, tenham capacidade de melhor discriminar entre diferentes fontes de sedimentos. Trabalhos da década de 90 passaram a utilizar testes estatísticos como o de Kruskal-Wallis para verificar a capacidade de traçadores individuais em discriminar entre fontes para, então, compor um grupo de traçadores eficientes (ou o *fingerprint*). Análises de cluster juntamente com a análise de variância e análise de função discriminante foram empregadas com sucesso para identificar a melhor combinação de propriedades traçadoras (WALLING, 2005).

Amostras de sedimentos em suspensão são geralmente mais ricas em sedimentos finos ( $<0,063$  mm) do que as amostras das fontes (WALLING *et al.*, 2000). Assim, correções em função da granulometria e do teor de matéria orgânica entre o material de origem e as amostras de sedimentos em suspensão foram sendo agregadas ao método uma vez que é reconhecido que as concentrações de diversos traçadores são influenciadas pelo tamanho dos grãos e pelo teor de matéria orgânica.

Por fim, otimizações nos ajustes de modelos de mistura foram testadas por alguns trabalhos visando levar em consideração as imprecisões de análises laboratoriais e atestar a não ocorrência de problemas de *equifinality* (onde várias combinações de traçadores fornecem o mesmo resultado). Estatística bayesiana, rotinas de Monte Carlo e outras análises de incerteza foram adicionadas ao *fingerprinting* nos trabalhos de Motha *et al.* (2003) e Douglas *et al.* (2003).

#### 1.6.3.2 Descrição Geral

As revisões sobre o método de *fingerprinting* apresentadas por Walling (2005), contendo trabalhos realizados no Reino Unido, e Davis & Fox (2009), contendo trabalhos de várias regiões do planeta, fornecem subsídios para sintetizar o método em cinco etapas principais: i) pré-identificação das fontes de sedimentos, ii) seleção de traçadores, iii) realização de amostragens nas fontes e no corpo hídrico de interesse, iv) aplicação de correções e v) quantificação da contribuição das fontes.

##### **Primeira etapa – Pré-identificação das fontes de sedimentos**

A grande maioria dos estudos de *fingerprinting* não explica em detalhes como é feita essa primeira etapa. A pré-identificação das possíveis fontes deve ser conduzida de modo a direcionar a posterior obtenção de amostras de sedimentos nessas fontes, otimizando recursos de pesquisa como tempo, materiais diversos e fontes de financiamento (DAVIS & FOX, 2009).

Em bacias hidrográficas urbanas a pré-identificação das fontes de sedimentos pode ser feita por meio de fotografias aéreas, inspeções de campo, identificação de focos de erosão urbana, entrevistas (KRAUSE *et al.*, 2003) e uso de sistema de informações geográficas acoplado a modelos de susceptibilidade à erosão. Franz *et*



*al.* (2014) utilizaram mapas de mudança no uso do solo para pré-identificar as fontes de sedimentos em uma região de rápido crescimento urbano.

Outras fontes tipicamente urbanas e de reconhecida produção de material sólido podem ser, de antemão, consideradas em estudos de *fingerprinting*: ruas pavimentadas, ruas não pavimentadas, estações de tratamento de esgotos, áreas em construção, loteamentos e galerias pluviais (CHARLESWORTH & LEES, 2001). A erosão das próprias margens e do fundo do corpo hídrico também são fontes a serem consideradas no ambiente urbano.

### **Segunda etapa – Seleção de traçadores**

Para que a técnica de *fingerprinting* tenha validade é necessário que as propriedades medidas nos sedimentos fluviais possam ser comparadas diretamente com as mesmas propriedades das fontes potenciais de sedimentos, valendo-se daquelas que sejam conservativas. Há de se encontrar variáveis que sejam representativas de cada fonte e capazes de diferenciá-las.

A escolha dos traçadores para a representação das fontes é etapa chave para a aplicação do método. A literatura tem citado dois grupos principais de traçadores: físicos e geoquímicos (SCHULLER *et al.*, 2013; DE MIGUEL *et al.*, 2005; OLSON *et al.*, 2013; DAVIS & FOX, 2009). No grupo dos físicos pode-se citar cor, densidade, tamanho das partículas e análise de fractais. Entre os geoquímicos, tem-se o subgrupo dos traçadores orgânicos (carbono orgânico total, nitrogênio orgânico total, fósforo orgânico total, relação carbono/nitrogênio, isótopos estáveis de carbono e nitrogênio); inorgânicos (Ag, Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti, Y, Zn, carbono inorgânico total, nitrogênio inorgânico total e fósforo inorgânico total) e os radionuclídeos ( $^7\text{Be}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ).

Tradicionalmente, os traçadores inorgânicos têm obtido maior êxito na separação das fontes, seguidos pelos radionuclídeos. Alguns autores alertam para o fato de alguns parâmetros físicos como cor, densidade e tamanho da partícula, não serem conservativos (MOTHA *et al.*, 2003). Possivelmente isso explique o menor êxito desses parâmetros na separação de fontes de sedimentos.

A complexidade do tema levou ao uso de análise multivariada para testar vários traçadores e selecionar estatisticamente a melhor combinação de traçadores que permite distinguir as fontes (DAVIS & FOX, 2009; COLLINS & WALLING, 2002). Poletto (2008) recomenda a utilização de um número maior de propriedades

traçadoras ao se tratar da aplicação deste método em bacias urbanas. As contribuições relativas das fontes apresentam grandes variações entre eventos e intra-eventos, sugerindo que as contribuições dependem da intensidade das precipitações, da ocorrência de chuva antecedente, além do momento em que se realiza a amostragem dentro de um evento de precipitação.

### **Terceira etapa – Realização de amostragens**

Amostras de material sólido devem ser obtidas nas fontes prováveis de sedimentos e também no corpo hídrico de interesse. Em relação às amostras das fontes, a literatura cita com frequência que estas devem ser obtidas na camada superficial do solo, numa profundidade de 1 a 5 cm, pois esta é a camada mais propensa a ser carregada quando da ocorrência de precipitações (CARTER *et al.*, 2003; GRUSZOWSKI *et al.*, 2003; DAVIS & FOX, 2009). As coletas nessa profundidade podem ser feitas utilizando espátulas de aço inoxidável ou não metálicas. Amostras de subsuperfície também podem ser obtidas em barrancos e valas que drenam para o corpo hídrico de interesse (FRANZ *et al.*, 2014). Amostras de poeira de vias urbanas (*road dust*) são varridas e armazenadas em sacos de polietileno (CARTER *et al.*, 2003) ou coletadas por meio de aspiração e coletas nas galerias pluviais (POLETO *et al.*, 2009a). Amostras de sedimentos em suspensão de estações de tratamento de esgoto foram coletadas por Carter *et al.* (2003).

Em cada fonte devem ser coletadas várias amostras de modo a se compor uma amostra composta, visando aumentar a representatividade da amostragem. A quantidade de massa das amostras representativas das fontes é de 500 a 600 gramas por amostra (FRANZ *et al.*, 2014), devendo ser coletadas em períodos secos prolongados, quando ocorre aumento da concentração de metais (CHARLESWORTH *et al.*, 2003).

Alguns estudos de *fingerprinting* dividiram a área de estudo em sub-bacias em função do uso do solo ou da geologia (DE MIGUEL *et al.*, 2005; FRANZ *et al.*, 2014). Essa abordagem permite uma intensificação da amostragem de determinadas fontes em uma subárea, aumentando as chances de êxito do método, principalmente em grandes bacias hidrográficas.

Uma última questão sobre a amostragem das prováveis fontes de sedimentos diz respeito à estratégia de amostragem, que pode ser aleatória, em transectos, em malha, entre outras. Davis & Fox (2009) citam que poucos estudos discutem a

estratégia de amostragem com profundidade, sendo que a maioria se baseia em reconhecimentos visuais para escolher locais mais propensos a erodir.

Com relação às amostragens de sedimentos em suspensão no corpo hídrico de interesse, duas estratégias amostrais podem ser encontradas na literatura: coleta de amostras pontuais e coleta de amostras integradas no tempo.

As amostras pontuais têm sido empregadas no momento de ascensão e recesso do hidrograma, ou seja, quando ocorrem eventos de precipitação que lavam a superfície a ser estudada (CARTER *et al.*, 2003). Essa estratégia requer o uso de bombeamento e de grandes tanques para estocar a água coletada do rio, cujo volume total geralmente é de 3.000 a 5.000 litros por evento de precipitação amostrado. Segundo Davis & Fox (2009), esse é o volume médio necessário para obter uma massa de sedimentos em suspensão suficiente para as análises laboratoriais posteriores.

Sobre a amostragem integrada no tempo, um tipo de amostrador de sedimentos em suspensão que tem sido utilizado em alguns trabalhos recentes é o amostrador integrado no tempo com formato de torpedo (GRUSZOWSKI *et al.*, 2003; FOX, 2009; WALLING *et al.* 2006; FOX & PAPANICOLAOU, 2007; FOX & MARTIN, 2014). Esse amostrador foi inicialmente desenvolvido por Phillips *et al.* (2000) para pequenos córregos e consiste de um tubo com entrada estreita (diâmetro de 4 mm), câmara larga (diâmetro de 10 cm) e saída estreita (diâmetro de 4 mm). Ao ser instalado no corpo hídrico, no sentido do fluxo, este amostrador possibilita a retenção de sedimentos pela redução de velocidade de corrente que ocorre no interior da câmara. McDonald *et al.* (2010), ao testar amostradores integrados no tempo com suportes fixos e móveis em uma bacia na região ártica do Canadá, concluíram que os amostradores fizeram a retenção de uma fração mais grosseira que a média do ambiente. Phillips *et al.* (2000) concluíram que o amostrador reteve uma distribuição granulométrica estatisticamente representativa em relação aos sedimentos em suspensão do ambiente.

Franz *et al.* (2014) utilizaram amostradores de estágio único para a coleta de sedimentos em suspensão. Este tipo de amostrador, também chamado de amostrador ANA no Brasil, é bastante simples e permite a coleta em diferentes alturas na coluna d'água, de acordo com a subida da onda de cheia. O amostrador de estágio único é composto por um conjunto de garrafas, onde cada garrafa é acoplada a dois tubos, um para admissão da amostra e outro para saída do ar. O

tubo de admissão é em forma de sifão para manter a coleta mesmo com pequenas oscilações de nível, e a coleta de água e sedimento em cada cota inicia no momento em que o nível de água passa pelo ponto mais alto do sifão (DEPINÉ *et al.*, 2011).

Franz *et al.* (2014) coletaram, além de sedimentos em suspensão em tributários para a identificação das fontes que contribuem para o assoreamento do Lago Paranoá (Brasília-DF, Brasil), sedimentos de fundo na zona de sedimentação deste lago, devido à intensa dinâmica de transporte de sedimentos durante o período de estudo.

Poleto *et al.* (2009b) recomenda a necessidade de se utilizar amostras compostas (acumulando-se dentro de um recipiente várias amostras coletadas dentro de um mesmo evento de chuva) para se ter uma média das contribuições, ou, realizar a coleta e análise de várias amostras em um mesmo evento. Essas estratégias amostrais detectam a variabilidade entre eventos de chuva e também a variabilidade intra eventos.

No mesmo evento de chuva a contribuição das fontes pode ser distinta na subida e na descida do hidrograma. Martínez-Carreras *et al.* (2010) discorrem que, algumas vezes, na subida da onda de cheia são transportados sedimentos prontamente disponíveis na calha fluvial, já depositados em fluxos anteriores, enquanto que na descida chegam sedimentos oriundos de fontes mais distantes, com outra natureza geoquímica. Ainda, as contribuições das fontes são relativamente dependentes da intensidade das precipitações e da ocorrência ou não de chuva antecedente.

#### **Quarta etapa – Aplicação de correções**

Sabe-se que diversos fatores podem dificultar a comparação confiável entre os sedimentos das fontes potenciais e do corpo hídrico de interesse. Entre esses fatores pode-se destacar a granulometria, a composição de matéria orgânica, a conservatividade dos traçadores escolhidos e a carga de sólidos suspensos no momento da amostragem (CARTER *et al.*, 2003; DAVIS & FOX, 2009).

Horowitz (1991) alerta para o fato de que as amostras dos sedimentos das fontes potenciais devem ser corrigidas quanto à composição granulométrica para que se assemelhem às composições granulométricas das amostras de sedimentos fluviais. Isso se justifica pelo fato de que os elementos químicos utilizados como traçadores tendem a se concentrar nas frações granulométricas mais finas ( $<63 \mu\text{m}$ ),

especialmente na fração argila, sendo inapropriado comparar concentrações dos traçadores em amostras com granulometrias notadamente distintas (POLETO *et al.*, 2009b).

Uma saída prática para esse problema é separar e analisar quimicamente somente a fração mais fina das amostras de sedimentos das fontes e das amostras de sedimentos fluviais. Caso se opte por utilizar a correção, deve-se aplicar um fator de correção que é obtido multiplicando a concentração do traçador na fonte pela razão entre a área superficial específica do sedimento fluvial e a área superficial específica do solo da fonte (WALLING *et al.*, 1999). A área superficial específica pode ser estimada a partir da distribuição granulométrica de uma amostra (CARTER *et al.*, 2003), assumindo a esfericidade das partículas (COLLINS *et al.*, 1998).

Motha *et al.* (2003) utilizaram a divisão da fração de interesse (por exemplo < 63  $\mu\text{m}$ ) em subgrupos de diferentes classes granulométricas. Dessa maneira a comparação entre as concentrações dos traçadores nas fontes e no corpo hídrico é feita classe a classe, permitindo contabilizar diretamente os efeitos de enriquecimento. Essa estratégia parece ser promissora, porém demanda mais recursos para as atividades de centrifugação e análises químicas de todas as classes (DAVIS & FOX, 2009).

Em relação à composição de matéria orgânica, o trabalho de Motha *et al.* (2004) aplicou fator de correção baseado na concentração do traçador na fração orgânica e na fração mineral das amostras, eliminando problemas de “supercorreção” devidos à correlação existente entre o tamanho das partículas e matéria orgânica.

Em relação à conservatividade, Davis & Fox (2009) destacam que alterações biogeoquímicas como dissolução de minerais, decaimento e dissolução da matéria orgânica e decaimento de radionuclídeos, podem ocorrer durante o transporte dos sedimentos, sendo necessária a aplicação de correções para os traçadores que sejam não conservativos. Equações de correções lineares foram aplicadas por Motha *et al.* (2004) para os traçadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Entre o valor corrigido e o valor não corrigido foi calculado um fator de correção, baseado em estudos anteriores realizados pelos autores na mesma bacia hidrográfica, localizada no sudeste da Austrália. A avaliação da conservatividade ainda é um vasto campo de pesquisa para trabalhos de *fingerprint* (DAVIS & FOX, 2009).

Nos trabalhos realizados por Carter *et al.* (2003) e Walling *et al.* (1999), foi empregada uma correção em função da carga de sólidos em suspensão no momento da amostragem. A variabilidade de vazões e das concentrações de sólidos suspensos pode ser grande, afetando os resultados quando amostragens pontuais são empregadas. Assim, a contribuição relativa de cada fonte nas amostras individuais de sedimentos em suspensão pode ser ponderada em função da vazão e da concentração de sólidos suspensos no momento amostral. Essa ponderação, além de ser mais realista, assegura uma ênfase na contribuição das fontes em períodos de alta carga de sedimentos.

#### **Quinta etapa – Quantificação da contribuição das fontes**

Passadas as etapas anteriores, deve-se lançar mão de ferramentas estatísticas para que as concentrações dos traçadores permitam estimar as contribuições relativas de cada uma das fontes de sedimentos pré-identificadas e amostradas. O equacionamento para os cálculos desta etapa é apresentado no Capítulo 2 (item 2.6).

##### **1.6.3.3 Estudos de *Fingerprinting* de Sedimentos em Áreas Urbanas**

Ao realizar uma ampla revisão do método de *fingerprinting* com o intuito de propor melhorias no mesmo para a identificação de fontes de poluição difusa, Davis & Fox (2009) analisaram 31 trabalhos que utilizaram a metodologia. Destes trabalhos apenas dois estudaram a contribuição de fontes tipicamente urbanas (CARTER *et al.*, 2003; DE MIGUEL *et al.*, 2005), sendo os demais focados em áreas rurais. Até 2009 pode-se afirmar que poucos estudos buscaram identificar as principais fontes produtoras de sedimentos no ambiente urbano.

O presente estudo analisou 46 trabalhos sobre o método de *fingerprinting* sendo que apenas cinco estudos abordaram fontes tipicamente urbanas. Um breve resumo de informações destes estudos é apresentado na Tabela 3. Esse baixo percentual de trabalhos realizados em áreas urbanas demonstra o tamanho do campo de estudos existente.

Analisando a Tabela 3 é possível notar que os estudos foram conduzidos em bacias hidrográficas de áreas que variam de 0,83 a 1.932 km<sup>2</sup>, com amplo predomínio do uso de traçadores inorgânicos.

TABELA 3 - ESTUDOS QUE UTILIZARAM MÉTODO FINGERPRINTING DE SEDIMENTOS EM ÁREAS URBANAS

FONTE	FRAÇÃO ANALISADA (µm)	PARÂMETROS ANALISADOS				ÁREA DE ESTUDO (km²)	FONTES DE SEDIMENTOS ESTUDADAS
		FÍSICOS	ORGÂNICOS	INORGÂNICOS	RADIONUCLÍDEOS		
Charlesworth <i>et al.</i> (2001)	< 2.000 e < 63	Medidas magnéticas minerais	-	-	-	6,70	Galerias pluviais, bueiros, chaminés industriais, ruas.
Carter <i>et al.</i> (2003)	< 63	-	Fósforo orgânico total (POT)	K, Cu, As, Mn, Na, Mg, Fe, Zn, Ca, Cr, CT, NT, PT	<sup>210</sup> Pb, <sup>137</sup> Cs	1.932	Florestas, áreas agrícolas cultivadas, áreas agrícolas não cultivadas, margens do canal, 4 formações geológicas, poeira de vias urbanas e ETE.
De Miguel <i>et al.</i> (2005)	< 50	-	-	Ag, Al, Ca, Ce, Cr, Cu, La, Mg, Na, Pb, Y, Zn	-	527,96	Nascentes rurais, ETE à montante de área urbana, montante e jusante de 4 ETEs em área urbana, área urbana.
Poleto <i>et al.</i> (2009b)	< 63	Granulometria	Carbono orgânico total (COT)	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	-	0,83	Vias pavimentadas, vias não pavimentadas e contribuição do próprio canal.
Franz <i>et al.</i> (2014)	<2.000	Granulometria	-	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Zn, CT, NT.	-	950	Áreas de construções, rodovias, vias pavimentadas, vias não pavimentadas, trincheiras, áreas residenciais, áreas rurais, vias rurais, áreas agrícolas cultivadas, pastagens, campos e margens de canais.

#### 1.6.4 Qualidade de Sedimentos e Índices de Geoacumulação

Não bastasse a magnitude de transporte de sedimentos decorrentes da aceleração do processo de erosão pelo homem, são introduzidos no ambiente, como práticas promotoras de produtividade: moléculas de agrotóxicos, nutrientes, elementos traço (metais), organismos e medicamentos. Estes xenobiontes podem ser transportados na forma solúvel, com a água de deflúvio, ou carreadas, adsorvidas às partículas do sedimento (POLETO, 2008).

A capacidade por parte dos sedimentos de armazenarem compostos faz dessa matriz ambiental uma das mais importantes para se avaliar níveis de contaminação, pois refletem tanto o momento amostral quanto a memória remota do ambiente aquático em questão. Ademais, a presença de sedimentos contaminados com os quais a coluna d'água está permanentemente em contato prolonga o problema de qualidade da água.

Portanto, pode-se falar em qualidade de sedimentos quando há preocupação com a presença de compostos xenobióticos sorvidos às partículas dos sedimentos, verificação dos níveis de contaminação existentes e estudos dos possíveis efeitos aos usuários de recursos hídricos (POLETO & MERTEN, 2013). Em contrapartida, quando o foco está no cálculo de vazões sólidas, estudos de assoreamento e transporte de sedimentos, tem-se um viés mais físico (não menos importante), e pode-se falar em quantidade de sedimentos. Qualidade e quantidade de sedimentos não devem ser campos isolados de estudo, mas sim integrados (BURTON JR., 2002).

Além da avaliação direta dos compostos químicos de interesse, estudos de qualidade de sedimentos devem ter como pressupostos conhecimentos mínimos acerca da composição granulométrica do material de interesse, além de informações da composição orgânica e mineralógica. Condições de oxidação e redução do meio, variação de pH e balanço de cargas devem ser também avaliadas (POLETO & MERTEN, 2013).

O uso de valores de referência para caracterizar a qualidade de compartimentos ambientais é bastante difundido em estudos de qualidade da água e do ar, sendo mais recente o estabelecimento de padrões de qualidade de solos e sedimentos. Tais padrões de qualidade consistem em limites numéricos ou



recomendações narrativas que visam dar suporte ou conservar certos usos do meio ambiente.

Segundo Poletto & Merten (2013), valores de referência em qualidade de sedimentos têm o propósito de proteger o ambiente aquático, propondo níveis seguros para as concentrações de metais, nutrientes e outros compostos. Os mesmos autores apresentam um breve histórico do estabelecimento de referências para a qualidade de sedimentos, o qual é sintetizado nos parágrafos a seguir.

Os primeiros valores de referência em qualidade de sedimentos surgiram da necessidade de se gerenciar materiais dragados. Em 1973, o Órgão Federal de Administração da Qualidade da Água dos Estados Unidos estabeleceu valores de referência para sete parâmetros (arsênio, cádmio, cromo, níquel, cobre, chumbo e zinco). Posteriormente a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) adotou esses valores de referência, e no ano 1977 divulgou novos valores de referência para a região dos Grandes Lagos, contendo ao todo 17 parâmetros para sedimentos de fundo (Tabela 4).

TABELA 4 – PRIMEIROS VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A USEPA (1977)

PARÂMETRO	NÃO POLUÍDO (MENOR QUE)	MODERADAMENTE POLUÍDO	MUITO POLUÍDO (MAIOR QUE)
DQO	40.000	40.000 – 80.000	80.000
Óleos e graxas	1.000	1.000 – 2.000	2.000
Nitrogênio total	1.000	1.000 – 2.000	2.000
Amônia	75	75 - 200	200
Bifenilas policloradas	10	-	10
Arsênio	3	2 - 8	8
Bário	20	20 - 60	60
Cádmio	-	-	6
Cromo	25	25 - 75	75
Cobre	25	25 - 50	50
Ferro	17.000	17.000 – 25.000	25.000
Chumbo	40	40 - 60	60
Manganês	300	300 - 500	500
Mercúrio	1	-	1
Níquel	20	20 - 50	50
Fósforo	420	420 - 650	650
Zinco	90	90 - 200	200

Nota: Valores em mg kg<sup>-1</sup>.

Em 1993, o *Ontario Ministry of the Environment and Energy* (OMEE) desenvolveu valores de referência com três níveis de efeitos ecotoxicológicos, sendo esses baseados em efeitos crônicos e de longo prazo sobre os organismos bentônicos. Essa referência se destacou por apresentar valores de referência para Carbono Orgânico Total (Tabela 5).

TABELA 5 – VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A OMEE (1993)

PARÂMETRO	NÍVEL DE EFEITO: NENHUM	NÍVEL DE EFEITO: BAIXO	NÍVEL DE EFEITO: SEVERO
Nitrogênio total	-	550	
Carbono orgânico total (%)	-	1	10
Fósforo	-	600	2.000
Arsênio	-	6	33
Cádmio	-	0,6	10
Cromo	-	26	110
Cobre	-	16	110
Ferro (%)	-	2	4
Chumbo	-	31	250
Manganês	-	460	1.100
Mercúrio	-	0,2	2
Níquel	-	16	75
Zinco	-	120	820
Cobalto	-	-	50
DDT (total)	-	0,007	12
PCB (total)	0,01	0,07	530

Nota: Valores em mg kg<sup>-1</sup> exceto para carbono orgânico total e ferro.

A Holanda possui tradição em estudos de qualidade de solos e sedimentos, ocupando lugar de destaque na veiculação de valores de referência. A Tabela 6 apresenta alguns valores de referência holandeses que vem sendo estudados desde 1962 e foram publicados pelo *Ministry of Housing Spatial Planning and the Environment* – VROM no ano de 2000.

TABELA 6 – VALORES DE REFERÊNCIA HOLANDESES SEGUNDO O VROM (2000)

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO DE REFERÊNCIA NACIONAL	CONCENTRAÇÃO LIMITE	CONCENTRAÇÃO DE INTERVENÇÃO
Arsênio	29	29	55
Bário	160	160	625
Cobalto	9	9	240
Cádmio	0,8	0,8	12
Cromo	100	100	380
Cobre	36	36	190
Chumbo	85	85	530
Mercúrio	0,3	0,3	10
Níquel	35	35	210
Zinco	140	140	720
Óleo mineral	-	50	5.000
DDT	-	0,01	4

Nota: Valores em mg kg<sup>-1</sup>.

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, editou algumas resoluções para materiais dragados em águas jurisdicionais brasileiras, sendo a mais recente e vigente a Resolução CONAMA nº 454 de 2012.

Nessa resolução foram fixados dois níveis ou limites para o material a ser dragado: Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; e Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Os valores de referência dessa Resolução para algumas espécies metálicas, nutrientes e matéria orgânica são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 - VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/2012

PARÂMETRO	NÍVEL 1	NÍVEL 2
Arsênio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	5,9	17,0
Cadmio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,6	3,5
Chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	35,0	91,3
Cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	35,7	197,0
Cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	37,3	90,0
Merúrio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,17	0,486
Níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	18,0	35,9
Zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	123,0	315,0
-	VALOR ALERTA	
Carbono Orgânico Total (%)	10	
Nitrogênio Kjeldahl Total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	4.800	
Fósforo Total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	2.000	

A Resolução CONAMA nº 454/2012 inovou ao ter um foco no gerenciamento do material a ser dragado, em que os níveis de classificação dos sedimentos são explicitados como valores referenciais, devendo ser tomados como mais uma linha de evidência para a definição da disposição do material dragado. Inovou também ao incorporar ensaios ecotoxicológicos para verificação da qualidade de sedimentos. O objetivo principal da norma é o estabelecimento de níveis nacionais de classificação dos sedimentos, detalhando algumas determinações da antiga Resolução CONAMA nº 344/2004, além de modernizar a legislação com o que se tem de mais atual em termos de referências sobre gestão ambiental de sedimentos, explicitar claramente os passos a serem seguidos para caracterização e classificação do sedimento, e indicar que esse material dragado pode ser utilizado de uma forma benéfica, sem que se precise necessariamente a sua disposição em um corpo d'água (MMA, 2012).

De uma forma geral, as resoluções brasileiras se basearam em referências internacionais, como as canadenses e americanas, acabando por reproduzir os mesmos conceitos e recomendações, como por exemplo, a adoção dos valores de base locais, ou seja, obtidos na área de estudo (POLETO & MERTEN, 2013).

Uma simples análise das tabelas acima permite evidenciar que a variabilidade entre os valores de referência é grande, mesmo para um mesmo elemento químico.

Na confecção de valores de referência e respectivos limites de efeitos tóxicos são utilizadas comparações entre sedimentos contaminados de uma determinada localização e suas respectivas amostras base. Amostras de base são obtidas em áreas não contaminadas e a determinação desses valores base se constitui em uma das dificuldades na definição de valores de referência locais e regionais.

Assim surge a necessidade de se obter valores de referência a nível local, por meio de amostras de base locais. Ao se realizar um estudo de sedimentos em uma determinada área, é possível que a região seja naturalmente rica em determinados elementos químicos, em função de sua mineralogia (BURTON JR., 2002), e não esteja, necessariamente, contaminada.

Índices de acumulação decorrem de equações matemáticas que relacionam os teores de poluentes medidos nas amostras de interesse com teores de referência locais (MORTATTI & PROBST, 2010). Trata-se de uma maneira simples de apresentar a informação acerca da qualidade dos sedimentos.

No final da década de 1970, o índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) foi proposto por Müller (1979) para o estudo da contaminação por espécies metálicas em sedimentos fluviais usando valores de referência obtidos à montante de indústrias. O  $I_{geo}$  apresenta uso bastante difundido na literatura em estudos de qualidade de sedimentos costeiros (ABRAHIM & PARKER, 2008; RIVARO *et al.*, 2011), fluviais (SANTOS BERMEJO *et al.*, 2003; MORTATTI & PROBST, 2010) e de lagos (LOSKA *et al.*, 1997).

O índice de geoacumulação pode ser calculado de acordo com a Equação 2 proposta por Müller (1979):

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1,5 \times C_b} \right) \quad (2)$$

Onde:  $C_n$  é a concentração do metal medida na amostra e  $C_b$  é a concentração de base ou de referência do metal. O fator 1,5 que multiplica  $C_b$  na Equação 2 visa minimizar os efeitos de possíveis variações do valor de referência, que podem ser atribuídas à litologia dos sedimentos.

Desta forma, o  $I_{geo}$  permite classificar a qualidade dos sedimentos em 6 níveis de qualidade, conforme a Tabela 8:

TABELA 8 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E CLASSES DE QUALIDADE (MÜELLER, 1979)

CLASSES DE QUALIDADE		
I <sub>GEO</sub>	QUALIDADE	CLASSE DE I <sub>GEO</sub>
<0	Não contaminado	0
0-1	Não contaminado a moderadamente contaminado	1
1-2	Moderadamente contaminado	2
2-3	Moderadamente a fortemente contaminado	3
3-4	Fortemente contaminado	4
4-5	Fortemente a extremamente contaminado	5
>5	Extremamente contaminado	6

Fatores de enriquecimento podem ser calculados utilizando-se um metal de referência como normalizador, podendo esse metal ser o Fe, Al, Mn, Co (ABRAHIM & PARKER, 2008) ou Sc (GRESENS, 1967). Fe e Al apresentam altos teores naturais nos solos e desde que não estejam fortemente associados a outros metais, podem ser usados como normalizadores, numa aproximação do que seria a normalização pela granulometria (RAVICHANDRAN *et al.*, 1995). Mn, Co, Sc, entre outros, desde que não apresentem grandes variações na área de estudo, também podem ser utilizados como normalizadores.

O cálculo do fator de enriquecimento (FE), normalizado por Sc (FE<sub>Sc</sub>), por exemplo, é dado pela Equação 3:

$$FE_{Sc} = \frac{C_n \times Sc_b}{C_b \times Sc_n} \quad (3)$$

Onde: C<sub>n</sub> é a concentração do metal e Sc<sub>n</sub> a concentração de escândio medidas na amostra; C<sub>b</sub> e Sc<sub>b</sub> são as concentrações de referência do metal e de escândio.

De acordo com Feng *et al.* (2004), 0,5 ≤ FE ≤ 1,5 é indicativo da presença do metal por contribuição do solo e FE > 1,5 é indicativo de que uma proporção importante do metal possui origem externa ao solo, podendo decorrer de fontes humanas.

## Capítulo 2

### 2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do rio Barigui foi a área escolhida para a realização deste estudo (Figura 6). Pertencente à bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, a bacia do rio Barigui fica localizada entre as coordenadas geográficas 25°13'24" e 25°38'23" sul e 49°15'00" e 49°22'29" oeste. A área de drenagem da bacia do Rio Barigui é de 264,91 km<sup>2</sup>, com o comprimento total do rio principal de 65 km.

O rio nasce na Serra da Betara, no encontro com o Arroio Antônio Rosa, no município de Almirante Tamandaré, e corta 18 bairros de Curitiba, destacando-se na paisagem urbana, como se pode observar, por exemplo, nos parques Barigui, Tanguá e Tingui. Sua foz acontece no encontro com o rio Iguaçu, no extremo sul da cidade, no bairro Caximba, onde faz divisa entre Curitiba e Araucária (SEMA/IAP, 2008).

A Tabela 9 apresenta os municípios da região metropolitana de Curitiba e respectivas áreas dentro da bacia do rio Barigui:

TABELA 9 - ÁREA DE DRENAGEM DA BACIA DO RIO BARIGUI

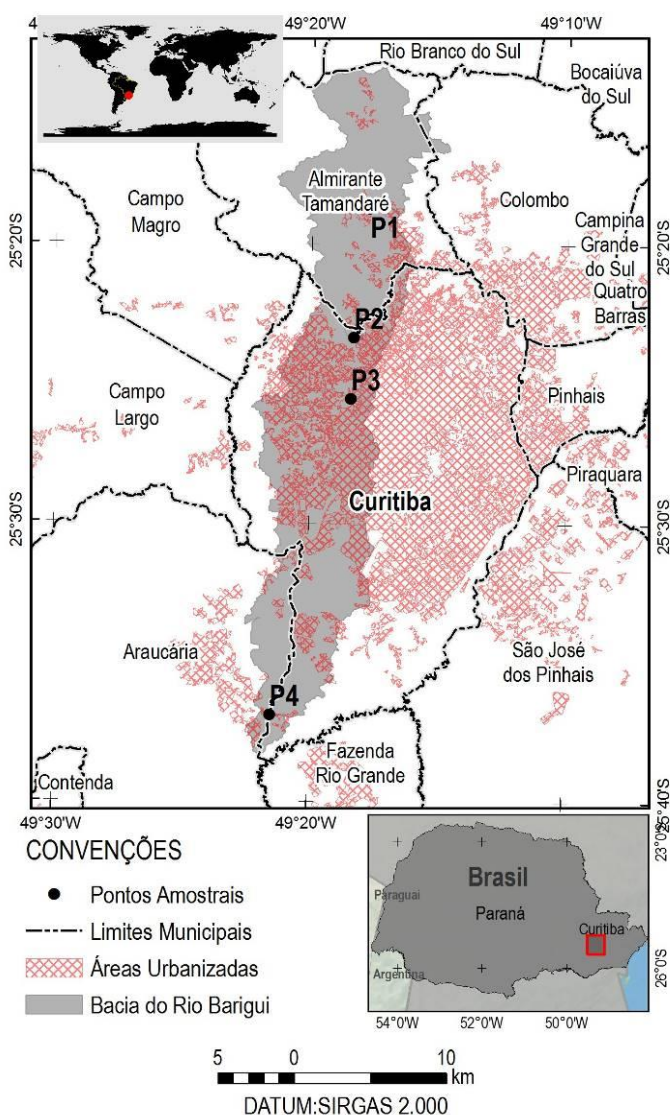
MUNICÍPIO	ÁREA DO MUNICÍPIO (km <sup>2</sup> )	ÁREA DA BACIA (km <sup>2</sup> )	PERCENTUAL DE ÁREA DO MUNICÍPIO NA BACIA (%)
Almirante Tamandaré	523,10	113	43,00
Curitiba	432,42	136	51,61
Araucária	460,85	15	5,39
Total	1.416,37	264	-

FONTE: SUDERHSA (2002).

Em termos demográficos, em 1999 a população residente na bacia era de 546 mil habitantes, sendo que as projeções para 2020 apontavam para um forte crescimento populacional, atingindo 860 mil habitantes (SUDERHSA, 2002).

Atualmente, estima-se que a população na bacia seja de aproximadamente 680 mil habitantes (IBGE, 2016).

FIGURA 6 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGUI



### 2.1.1 Estrutura Geral da Rede Hidrográfica

O padrão de drenagem da bacia do rio Barigui é predominantemente dendrítico quanto à forma, apresentando no rio principal trechos meândricos e trechos onde o canal principal foi retificado e aprofundado por obras públicas de contenção de cheias.

A Tabela 10 apresenta alguns índices fisiográficos que caracterizam a bacia do rio Barigui:

TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO FISIAGRÁFICA DA BACIA DO RIO BARIGUI

PARÂMETRO/ÍNDICE	RESULTADO
Área da bacia	264,91 km <sup>2</sup>
Perímetro da bacia	147,79 km
Ordem da bacia	6 <sup>a</sup>
Comprimento da bacia	46,15 km
Comprimento do rio principal	65,05 km
Comprimento total dos rios	640,67 km
Densidade de drenagem	2,41 km km <sup>-2</sup>
Densidade de rios	4,43 rios km <sup>-2</sup>
Fator de forma	0,125
Altitude máxima	1.210 m.s.n.m
Altitude mínima	864 m.s.n.m
Amplitude altimétrica	346 m

FONTE: Briski *et al.* (2009); SUDERHSA (2002).

O rio Barigui é um rio de 6<sup>a</sup> ordem no exutório da bacia, apresentando densidade de drenagem de 2,41 (relação entre comprimento total dos canais de escoamento e a área da bacia) e densidade de rios de 4,43 (relação entre o número de rios e a área da bacia). Por ser estreita e comprida, a bacia apresenta geometria retangular, com fator de forma calculado em 0,125 (razão entre a área da bacia e o comprimento da bacia ao quadrado).

Com base no Apêndice A - Mapa de Hidrografia, nota-se que a densidade de drenagem concentra-se principalmente nos terços superior e médio da bacia. A quantidade de drenagens, expressa pela densidade de drenagem de 2,41 km km<sup>-2</sup>, é considerada média a elevada, indicando baixos índices de permeabilidade do terreno, relacionados preferencialmente com as características geológicas e de ocorrência de tipos específicos das classes de solos.

Situando-se na unidade geomorfológica denominada Primeiro Planalto Paranaense, a bacia apresenta altitude média de 1.037 m sobre o nível do mar, sendo de 346 m a amplitude altimétrica entre a região das nascentes e a foz. A geomorfologia da bacia do rio Barigui apresenta relevo com maiores gradientes altimétricos na região das nascentes, no terço superior da bacia. Nos terços médio e inferior, o relevo se suaviza consideravelmente, favorecendo os riscos de inundações.

As maiores declividades, acima de 20 %, se localizam na metade norte da bacia, chegando a valores superiores a 30% no extremo norte. Já na metade sul da bacia, há predomínio de declividades inferiores a 10% (Apêndice B – Mapa de Declividades).



### 2.1.2 Geologia

Nos limites da bacia do rio Barigui são encontrados cinco compartimentos geológicos: Formação Capiru, Complexo Gnáissico-Migmatítico, Formação Guabirota, Grupo São Bento e Sedimentos Recentes (MINEROPAR, 2005). A espacialização dos compartimentos na bacia pode ser observada nos Apêndices C – Mapa de Geologia e E – Mapa de Geotecnia.

De montante para jusante, a Formação Capiru aparece ocupando a região norte da bacia onde, aproximadamente, está o território do município de Almirante Tamandaré. É composta por metacalcários dolomíticos, geralmente de coloração cinza a cinza escuro. A Formação Capiru pertence ao Grupo Açungui (Neoproterozóico), ocupa 28,08% da área da bacia e apresenta três unidades litoestratigráficas:

- PSacm – Metasedimentos siltico-argilosos, incluindo metasiltitos, filitos, filitos grafitosos, metarritimitos, ardósias, sericita xistos, quartzo-sericita xistos.
- PSacd – Mármore dolomíticos e metadolomitos com finas intercalações de quartzitos e metacherts.
- PSacq – Quartzitos, metarenitos e metarcósios.

Teores elevados de Ca, Mg e As são encontrados no Grupo Açungui, sendo anomalias de As coincidentes com as rochas meta-carbonáticas (Apêndice E), que compõem o Antiforme Setuva.

Ocupando a região central e sul da bacia, aparece o Complexo Gnáissico-Migmatítico (Paleoproterozóico), ocupando 45,92% da área da bacia. Possui composição quartzo-feldspática com duas unidades litoestratigráficas:

- PLcgm – Migmatitos oftálmicos com paleosoma de biotita gnaiss, biotita-hornblenda gnaiss e hornblenda gnaiss, localmente com quartzitos.
- PLCgg – Migmatitos homogêneos constituídos por rochas de granulação grossa, essencialmente feldspáticas, de aspecto granitoide, com paleosoma de gnaisses graníticos.

Rochas do Complexo Gnáissico-Migmatítico (meta-noritos, meta-gabros, anfibolitos, etc.) podem ser responsáveis por associações de Cr-Co-Ni-Cu-Zn e mineralizações de sulfetos podem liberar Pb-Zn-Cd.

A Formação Guabirotuba ocupa 12,81% da área da bacia e aparece predominantemente em suas regiões centro-oeste e sul, embora haja uma terceira região notável na transição entre a Formação Capiu e o Complexo Gnáissico Migmatítico. Trata-se de formação pertencente ao período quaternário, época pleistoceno, com a seguinte classificação segundo MINEROPAR (2005):

- QPg - Argilas, arcósios, areias e cascalhos.

Nas rochas da Formação Guabirotuba, são conhecidas concentrações de Nd e La, que por serem susceptíveis ao intemperismo, podem produzir teores anormais de Ca, La e Y.

O Grupo São Bento aparece na bacia do rio Barigui sob a forma de estreitas faixas que atravessam a bacia na direção noroeste-sudeste. Trata-se de rochas intrusivas básicas (mesozóico, jurássico-cretáceo) que ocupam 2,23% da bacia, classificadas como:

- JKd - Forma de diques básicos em geral, incluindo basaltos, diabásios, gabros e dioritos pórfiros, associadas à Formação Serra Geral.

Nas proximidades do leito principal do rio Barigui e afluentes principais, é possível notar a ocorrência de Sedimentos Recentes (quaternário holoceno), também chamados Aluviões Atuais (QHa). Na região mais próxima à foz do rio Barigui, ocorrem terraços aluvionares (QHt). Estes aluviões e terraços ocupam 10,07% da área da bacia:

QHa - Sedimentos de deposição fluvial (aluviões), com areias, siltes, argilas e cascalhos, depositados em canais, barras e planícies de inundação.

QHt - Aluviões indiferenciados (areias, argilas e cascalhos).

### 2.1.3 Clima

Segundo a classificação de Köppen, o clima na região em estudo é o Cfb, subtropical úmido, mesotérmico, com verões frescos, frequentes geadas no inverno, sem estação seca, com temperatura média do mês mais quente inferior a 22 °C e do mês mais frio inferior a 18 °C (IAPAR, 2013).

O comportamento da precipitação foi analisado com base em dados de quatro estações pluviométricas consideradas representativas dos pontos amostrais (Figura 7). Os dados pluviométricos referentes a cada período de amostragem foram obtidos junto aos portais eletrônicos do Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de

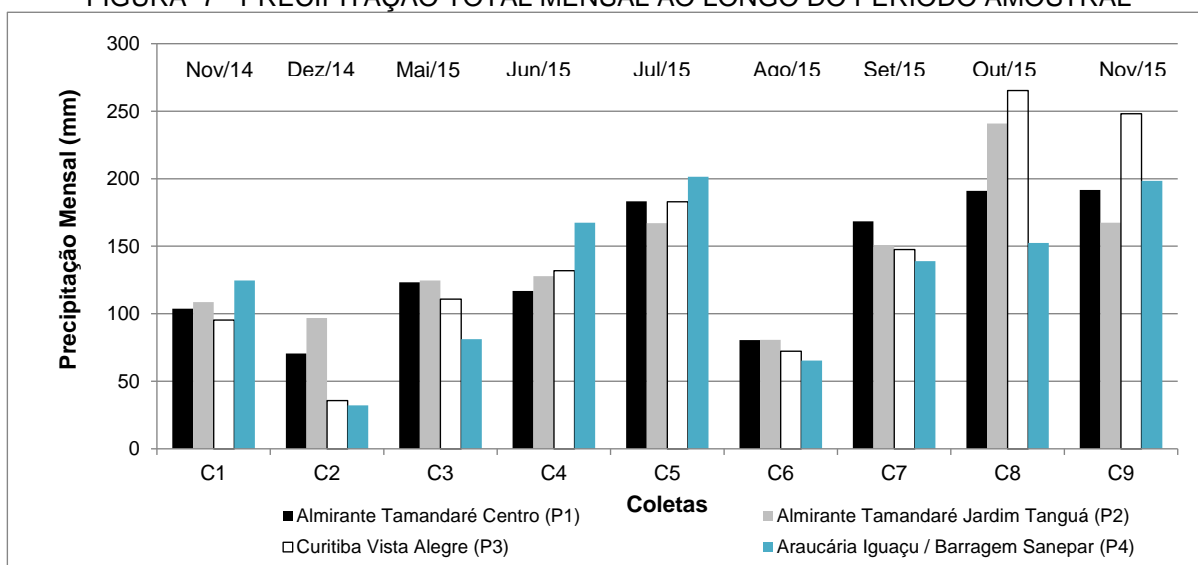
Desastres Naturais (CEMADEN, 2016) e Instituto das Águas do Paraná (ÁGUAS PARANÁ, 2016) para estações pluviométricas situadas na área de contribuição de cada ponto amostral (Tabela 11).

TABELA 11 - ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS CUJOS DADOS FORAM CONSIDERADOS		
ESTAÇÃO AMOSTRAL	ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS CONSIDERADAS	
	NOME	CÓDIGO
P1 - Almirante Tamandaré	Almirante Tamandaré Centro	2549136
P2 - Parque Tinguí	Almirante Tamandaré Jardim Tanguá	2549141
P3 - Parque Barigui	Curitiba Vista Alegre	2549153
P4 – Ponte Caximba	Araucária Iguaçu / Barragem Sanepar	2549144 / 2549081

FONTE: o autor (2016).

Notou-se um total de cerca 1.250 mm precipitados na bacia durante as coletas realizadas, com maiores alturas pluviométricas nas coletas C8 e C9 (outubro e novembro de 2015, aproximadamente 200 mm mês<sup>-1</sup>) e menores nas coletas C2 e C6 (dezembro/2014 e agosto/2015, valores inferiores a 75 mm mês<sup>-1</sup>). Os dados representam um período com boa distribuição de chuvas, sem estação seca definida, o que é característico da região de Curitiba (IAPAR, 2013), com precipitação mensal um pouco acima da média. O total precipitado de 1.250 mm foi obtido ao longo de nove meses de coletas e a média para doze meses (média anual da bacia) é de 1.251 mm (FILL *et al.*, 2005).

FIGURA 7 - PRECIPITAÇÃO TOTAL MENSAL AO LONGO DO PERÍODO AMOSTRAL



FONTE: CEMADEN (2016), Águas Paraná (2016).

#### 2.1.4 Pedologia

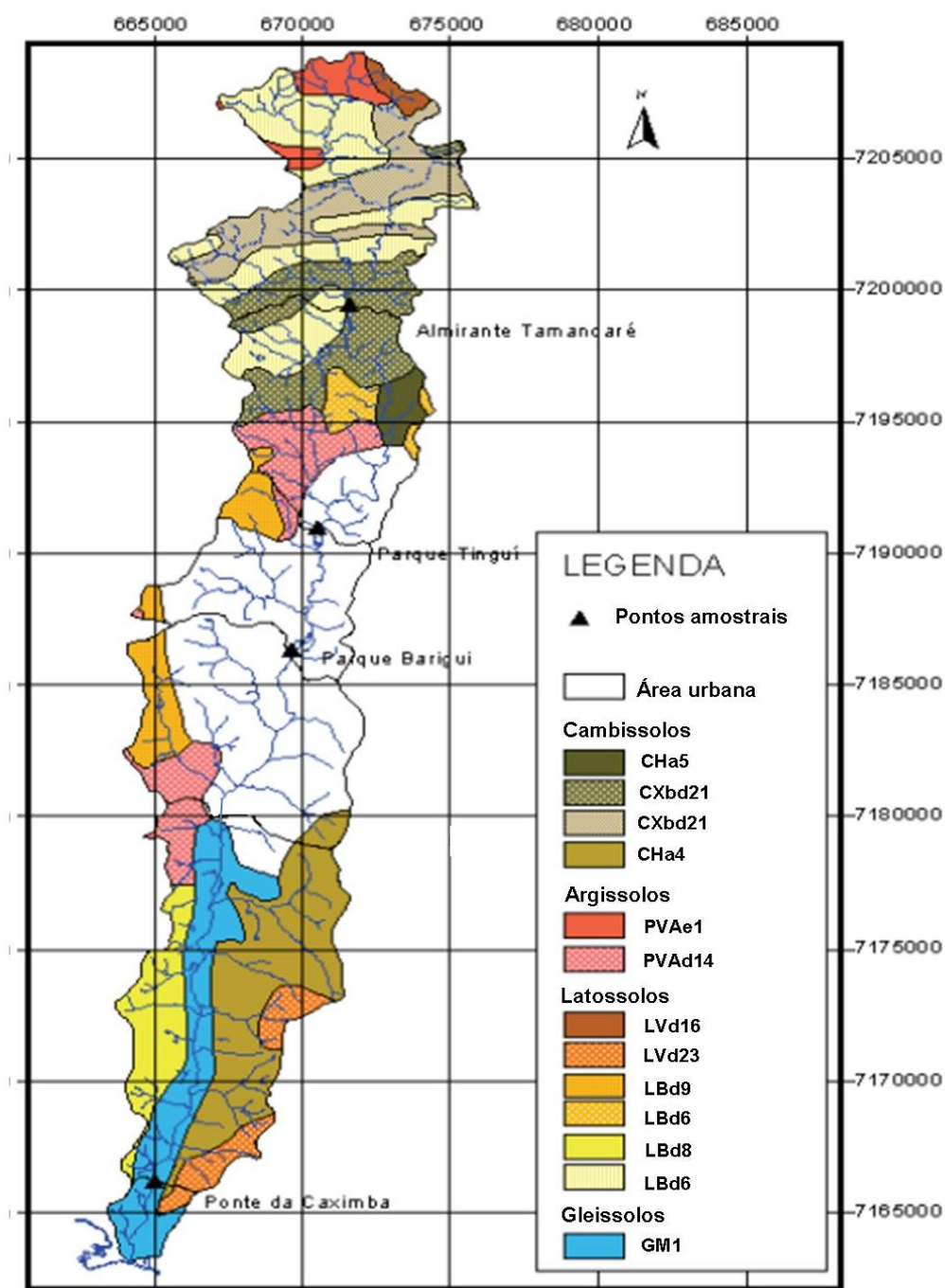
Segundo EMBRAPA (2008) na bacia do rio Barigui ocorrem solos das seguintes ordens: latossolos, cambissolos, argissolos e gleissolos (Figura 8). Os latossolos possuem profundidade entre 120 e 200 cm, e sequência A, B e C de horizontes bem drenados. São solos mais desenvolvidos que apresentam boa capacidade de retenção hídrica.

Dentro da ordem dos latossolos, ocorrem na área de estudo os LATOSSOLOS BRUNOS Distróficos e os LATOSSOLOS VERMELHOS Distróficos:

- LBd6 – Associação de LATOSSOLO BRUNO Distrófico úmbrico, fase relevo suave ondulado + CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico úmbrico, fase relevo forte ondulado, substrato filitos, ambos textura argilosa, álicos, fase campo subtropical.
- LBd8 – Associação de LATOSSOLO BRUNO Distrófico úmbrico + CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico úmbrico, substrato sedimentos pleistocênicos, ambos textura argilosa, álicos, fase campo subtropical, relevo suave ondulado.
- LBd9 – LATOSSOLO BRUNO Distrófico cambissólico úmbrico, textura argilosa, álico, fase floresta subtropical perenifólia, relevo suave ondulado e ondulado.

- LVd16 – LATOSSOLO VERMELHO Distrófico úmbrico, textura argilosa, fase floresta subtropical perenifólia, relevo suave ondulado.
- LVd23 – LATOSSOLO VERMELHO Distrófico argissólico, textura argilosa, A moderado, álico, fase floresta subtropical perenifólia, relevo ondulado.

FIGURA 8 - OCORRÊNCIA DOS SOLOS NA BACIA DO RIO BARIGUI



FONTE: Adaptado De Fill & Santos (2002), EMBRAPA (2008).

Os cambissolos são solos pouco evoluídos, com minerais primários como feldspatos, micas, etc., ainda não suficientemente intemperizados. Apresentam profundidade inferior a 100 cm e, no caso de ocuparem fortes declividades, são muito susceptíveis a processos erosivos. São bem drenados e com boa capacidade de retenção de água, não apresentando déficit ou excesso de água sob condições normais. Na área de estudo ocorrem CAMBISSOLOS HÚMICOS Alumínicos e CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico:

- CHa5 – Associação de CAMBISSOLO HÚMICO Alumínico típico, substrato sedimentos pleistocênicos + ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Alumínico típico, A moderado, ambos textura argilosa, fase campo subtropical, relevo suave ondulado.
- CHa4 – CAMBISSOLO HÚMICO Alumínico típico, textura argilosa, fase campo subtropical, relevo suave ondulado, substrato sedimentos pleistocênicos.
- CXbd21 – Associação de CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico, álico, fase relevo forte ondulado + NEOSSOLO REGOLÍTICO Distrófico típico, fase relevo montanhoso, ambos textura argilosa, A moderado, fase campo subtropical, substrato filitos.

Os argissolos são solos com aproximadamente 100 cm de profundidade, provenientes de migmatitos com sequência de horizontes A, B e C bem diferenciados. Apresentam boa capacidade de retenção de água e maior susceptibilidade à erosão se comparados aos latossolos. Na área de estudo ocorrem ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico e ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico:

- PVAe1 – ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico típico, textura média/argilosa, A chernozêmico, fase floresta subtropical perenifólia, relevo forte ondulado e montanhoso.
- PVAd14 – Associação de ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico úmbrico, fase relevo ondulado + LATOSSOLO VERMELHO Distrófico úmbrico, fase relevo suave ondulado, ambos textura argilosa, fase floresta subtropical perenifólia.

Por fim, os gleissolos são solos minerais, hidromórficos, desenvolvidos de sedimentos recentes não consolidados, de constituição argilosa, argilo-arenosa e arenosa. São muito influenciados pelo lençol freático na superfície ou próximo a ela,

sendo mal ou muito mal drenados. Após a área urbana de Curitiba, ocorre GLEISSOLO MELÂNICO indiscriminado – GM1 em ambas as margens do rio Barigui, com textura argilosa, fase campo e floresta subtropical de várzea, relevo plano.

#### 2.1.5 Uso do Solo

Mapeamento de uso do solo da bacia em estudo foi obtido junto à base de dados do Instituto das Águas do Paraná (Apêndice D – Mapa de Uso do Solo).

Tal mapeamento foi realizado em escala 1:20.000, com base em voo aerofotogramétrico colorido na escala 1:30.000, restituição aerofotogramétrica das áreas rurais na escala 1:10.000 e mapeamentos temáticos na escala 1:20.000 (SUDERHSA, 2000).

Como o referido levantamento de uso do solo foi realizado no ano de 2000, foi necessário revisar os quantitativos deste levantamento utilizando dados de crescimento populacional, taxas de urbanização no segmento de bacia e bases de espacialização de crescimento urbano recente (IPPUC, 2012; IPARDES, 2016).

Foram mapeadas nove classes de uso e ocupação do solo: urbano, industrial, mineração, campos, culturas, vegetação natural, vegetação plantada, solo exposto/loteamentos e outros (que envolvem a soma de áreas alagadas, barracões, entre outras classes de menor extensão territorial na bacia).

TABELA 12 - USOS DO SOLO NA BACIA DO RIO BARIGUI

USOS DO SOLO	ÁREA (ha)	PERCENTUAL
Urbano	7.676,44	28,98%
Industrial	1.503,20	5,67%
Mineração	27,43	0,10%
Campo	6.599,92	24,91%
Culturas	1.242,25	4,69%
Vegetação Natural	6.675,57	25,20%
Vegetação Plantada	1.839,07	6,94%
Solo Exposto/loteamentos	201,44	0,76%
Outros	263,92	1,00%
Soma	26.491,88	100,00%

FONTE: Adaptado de SUDERHSA (2000).

O percentual de usos urbanos do solo totaliza 35,41% da bacia (soma dos usos urbano, industrial e solo exposto/loteamentos), sendo que a mancha urbana se concentra na região central da bacia (Figura 9). Usos como campos (24,91%) e vegetação natural (25,20%) são também representativos dentro da bacia, principalmente em suas regiões norte e sul. O uso mineração, apesar de pouco representativo em termos percentuais, merece destaque pela extração de areia e argila na porção sul da bacia, e calcário na porção norte.

O estudo realizado por AUER (2015) demonstra que 62% das áreas de preservação permanente da bacia (margens de rios, nascentes, áreas inundáveis) estão ocupadas pela urbanização e apenas 6,83% por floresta ripária pouco alterada. Por exemplo, nas proximidades dos cursos d'água que compõem a rede de drenagem da bacia o percentual de ocupação urbana é maior que a média da bacia. Enquanto a bacia apresenta 35,41% de usos urbanos do solo, as áreas de preservação permanente dos cursos d'água apresentam 48,35% de urbanização.

#### 2.1.6 Características Hidrossedimentológicas

Quanto às vazões líquidas, o rio Barigui apresenta maior série de dados na estação fluviométrica Ponte Caximba (65019700), que confere uma vazão média de longo período de  $5,64 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , com máxima registrada de  $111,00 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  em janeiro de 1995 e mínima registrada de  $0,25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  em vários meses do ano de 1982. Vazões obtidas para o período amostral são apresentadas na Tabela 13, elaborada com base em cotas fornecidas pelo Instituto Águas Paraná (ÁGUAS PARANÁ, 2016).

TABELA 13 - VAZÕES MÉDIAS DIÁRIAS NO PERÍODO AMOSTRAL COM BASE NA ESTAÇÃO PONTE CAXIMBA ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )

DIAS	COLETAS								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
1	9,28	10,09	11,30	8,58	9,05	24,96	7,84	10,30	10,62
2	9,08	9,32	31,58	8,52	8,92	13,26	7,84	10,02	9,91
3	9,09	9,06	13,26	8,49	8,71	11,51	7,87	12,07	10,01
4	11,32	8,92	10,45	8,46	8,65	19,33	7,66	27,22	13,79
5	11,88	9,03	9,89	8,20	8,62	22,11	15,04	10,19	13,41
6	9,39	9,06	9,55	13,47	8,77	12,88	11,69	9,04	11,74
7	17,69	8,91	9,59	19,53	8,46	11,43	8,73	8,77	10,96
8	15,93	9,81	9,47	92,39	8,37	10,79	7,93	8,58	19,81
9	11,23	8,92	9,32	20,44	9,11	10,38	7,98	8,52	17,66



TABELA 13 - CONTINUAÇÃO

DIAS	COLETAS								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
10	9,61	8,66	8,91	12,10	9,15	10,10	41,41	18,46	22,42
11	9,25	8,61	8,47	10,41	8,22	9,91	16,29	19,81	14,27
12	9,14	11,16	8,40	9,79	13,03	9,82	15,93	14,74	11,51
13	9,17	9,01	8,33	9,52	9,04	9,56	17,65	27,54	12,43
14	11,25	9,50	27,28	9,27	8,25	9,49	10,45	13,81	10,58
15	10,44	10,20	10,06	9,06	8,23	9,42	9,30	11,16	17,02
16	9,19	13,42	8,92	8,86	8,52	9,28	8,99	10,33	15,88
17	9,04	10,36	8,65	8,70	33,75	9,18	8,84	11,48	13,75
18	9,02	9,17	8,47	8,60	13,07	9,06	8,84	10,77	13,46
19	9,02	8,66	8,39	8,49	20,38	9,02	8,72	10,20	22,99
20	25,18	8,60	20,77	8,53	30,77	8,85	9,77	9,27	12,13
21	10,70	8,55	12,84	8,51	16,11	8,87	9,63	10,72	12,17
22	12,61	8,59	9,56	8,41	34,80	8,84	8,75	36,72	20,95
23	9,88	9,16	9,02	8,43	15,18	8,72	8,28	69,49	15,93
24	9,40	11,65	8,88	20,45	22,85	8,50	8,37	33,35	23,02
25	13,05	11,44	8,76	15,51	14,23	8,59	8,30	14,09	15,69
26	16,98	-	8,62	9,75	68,68	8,49	8,17	11,62	33,56
27	-	-	8,51	36,40	27,87	8,31	8,95	12,59	34,39
28	-	-	8,55	11,98	15,17	8,45	8,83	11,18	24,10
29	-	-	8,38	10,01	12,49	8,26	15,35	-	16,42
30	-	-	-	11,49	-	8,61	22,83	-	15,47
31	-	-	-	11,00	-	8,10	9,75	-	13,88
32	-	-	-	9,48	-	8,08	-	-	13,35
33	-	-	-	9,14	-	7,99	-	-	17,99
34	-	-	-	-	-	8,99	-	-	19,75
35	-	-	-	-	-	8,43	-	-	11,98
36	-	-	-	-	-	8,19	-	-	-
37	-	-	-	-	-	8,13	-	-	-
38	-	-	-	-	-	15,67	-	-	-
39	-	-	-	-	-	8,66	-	-	-
40	-	-	-	-	-	8,13	-	-	-
Média Período	11,46	9,59	11,18	14,00	16,15	10,41	11,48	16,50	16,37
Desvio Padrão	3,75	1,20	5,64	15,16	12,97	3,79	6,64	12,86	5,94
Mínima	9,02	8,55	8,33	8,20	8,22	7,99	7,66	8,52	9,91
Máxima	25,18	13,42	31,58	92,39	68,68	24,96	41,41	69,49	34,39

FONTE: Águas Paraná (2016).

Foi possível estimar as vazões em outros pontos de interesse ao longo da bacia por meio da proporcionalidade entre áreas e vazões. A Tabela 14 apresenta

um resumo das vazões em outros pontos ao longo da bacia do rio Barigui no período amostral (estimadas pela proporcionalidade entre áreas e vazões):

TABELA 14 - VAZÕES MÉDIAS MENSAIS NAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS

ESTAÇÃO AMOSTRAL	VAZÕES (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	COLETAS								
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Almirante Tamandaré (AT)	Média Mensal	2,62	2,19	2,56	3,20	3,69	2,38	2,63	3,77	3,74
	Desvio Padrão	0,86	0,28	1,29	3,47	2,97	0,87	1,52	2,94	1,36
	Mínima	2,06	1,96	1,91	1,88	1,88	1,83	1,75	1,95	2,27
	Máxima	5,76	3,07	7,22	21,13	15,71	5,71	9,47	15,89	7,86
Parque Tingui (PT)	Média Mensal	4,71	3,94	4,60	5,76	6,64	4,28	4,72	6,78	6,73
	Desvio Padrão	1,54	0,49	2,32	6,23	5,33	1,56	2,73	5,29	2,44
	Mínima	3,71	3,52	3,43	3,37	3,38	3,29	3,15	3,50	4,07
	Máxima	10,35	5,52	12,98	37,98	28,24	10,26	17,02	28,57	14,14
Parque Barigui (PB)	Média Mensal	5,83	4,88	5,69	7,12	8,22	5,30	5,84	8,40	8,33
	Desvio Padrão	1,91	0,61	2,87	7,71	6,60	1,93	3,38	6,55	3,02
	Mínima	4,59	4,35	4,24	4,17	4,18	4,07	3,90	4,33	5,04
	Máxima	12,81	6,83	16,07	47,01	34,95	12,70	21,07	35,36	17,50

Nota: as vazões características da estação Ponte Caximba (PC) constam no final da Tabela 13.

FONTE: Águas Paraná (2016).

A Tabela 15 apresenta uma síntese de informações que visam caracterizar as condições hidrossedimentológicas da bacia, apresentando intervalos de valores para sólidos totais, sólidos suspensos e descarga sólida. A apresentação de intervalos de valores visa mostrar os extremos obtidos para cada parâmetro em pesquisas anteriores e dados do Instituto Águas Paraná. Deve-se destacar que em PB existem efeitos de retenção do material sólido no lago de um parque urbano: o lago do Parque Barigui (CHELLA *et al.*, 2005).

TABELA 15 - RESUMO DE CARACTERÍSTICAS HIDROSEDIMENTOLÓGICAS DO RIO BARIGUI

ESTAÇÃO AMOSTRAL	LARGURA DO RIO (m)	CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS (mg L <sup>-1</sup> )	CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (mg L <sup>-1</sup> )	DESCARGA SÓLIDA TOTAL (t dia <sup>-1</sup> )	DESCARGA SÓLIDA DE SÓLIDOS SUSPENSOS (t dia <sup>-1</sup> )
Almirante Tamandaré (AT)	9,0	100 – 300	3 – 50	10 – 20	0,7 – 5,2
Parque Tinguí (PT)	8,0	100 – 300	8 – 50	20 – 60	1,4 – 17,3
Parque Barigui (PB)	25,0	100 – 300	8 – 100	10 – 50	1,4 – 30,2
Ponte Caximba (PC)	20,0	200 – 400	6 – 150	50 - 350	4,3 – 80,3

FONTE: Fill *et al.* (2002), Chella *et al.* (2005), Águas Paraná (2016).

Utilizando dados de 2010 a 2016 disponibilizados por Águas Paraná (2016) e as vazões médias mensais constantes na Tabela 13 e na Tabela 14, obteve-se médias de descargas sólidas de sólidos suspensos de 4,77, 3,85, 5,78 e 54,74 t dia<sup>-1</sup> em AT, PT, PB e PC, respectivamente. Valores entre 2010 e 2016 ficam dentro dos intervalos obtidos em pesquisas anteriores.

### 2.1.7 Qualidade da Água

Estudos de qualidade da água são abundantes nos rios da região metropolitana de Curitiba. Muitos desses estudos abordam o rio Barigui de modo que os problemas de qualidade da água deste corpo hídrico são bastante conhecidos (LOPARDO *et al.*, 2008; FROEHNER & MARTINS, 2008; SEMA, 2008; SEMA, 2009).

O rio Barigui apresenta enquadramento na classe 2, à montante do Parque Barigui, e na classe 3 à jusante deste parque, e em linhas gerais, apresenta severo decréscimo de qualidade da água de montante para jusante.

Utilizando dados de qualidade da água de 2010 a 2016 (ÁGUAS PARANÁ, 2016), apresenta-se na Tabela 16 um resumo de valores médios obtidos para alguns parâmetros de qualidade obtidos nas estações Boichininga (65019520), região de montante sob fraca influência urbana; e Ponte Caximba (65019700), região da foz do rio, sob forte influência urbano-industrial.

TABELA 16 - RESUMO DE QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO RIO BARIGUI

PARÂMETRO	ESTAÇÕES			
	BOICHININGA	PADRÃO* CLASSE 2	PONTE CAXIMBA	PADRÃO* CLASSE 3
Turbidez (NTU)	15,0	< 100	29,7	< 100
Sólidos Suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	24,77	-	48,67	-
pH	7,97	6 - 9	7,31	6 - 9
Potencial Redox	40,1	-	-18,8	-
Alcalinidade Total (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	138,49	-	124,63	-
Dureza Total (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	154,32		103,66	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	8,07	> 5	2,47	> 4
Saturação OD (%)	91,42	-	28,25	-
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2,25	5	18,20	10
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	7,82	-	53,14	-
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	0,03	0,10	0,99	0,15
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,89	< 10	0,68	< 10
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,02	< 1	0,15	< 1
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,04	< 2	7,48	< 5,6
N Kjeldahl (mg L <sup>-1</sup> )	0,27	-	9,63	-
Coliforme Total (NMP/100 mL)	153000	-	1672900	-
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100 mL)	8700	1000	530960	4000

\*Padrões segundo a Resolução CONANA nº 357/2005.

FONTE: Águas Paraná (2016).

A Tabela 16 resume a situação de poluição da água do rio Barigui ao mostrar um comparativo entre a região de cabeceira da bacia e a região da foz. São dois extremos em termos de qualidade da água, sendo na região de cabeceira encontrado um menor teor de sólidos, um pH mais básico, potencial redox oxidante, ambiente bem oxigenado, água com boa capacidade tampão, com maior dureza, sem problemas de contaminação orgânica, com teores aceitáveis de fósforo total e das formas de nitrogênio, apenas com elevados teores de coliformes.

O outro extremo, região da foz, apresenta um maior teor de sólidos, um pH mais próximo à neutralidade porém ainda básico, potencial redox redutor, ambiente com baixíssima oxigenação, água com boa capacidade tampão, com menor dureza, com problemas de contaminação orgânica, com teores elevados de fósforo total e nitrogênio amoniacal, além de elevadíssimos teores de coliformes.

Entre esses extremos, ocorre uma gradual piora da qualidade da água, na medida em que as influencias urbano-industriais aumentam ao longo da bacia.

## 2.2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS

Para a obtenção de amostras, quatro estações ao longo da bacia foram definidas para monitoramento de sedimentos em suspensão (Tabela 17 e Figura 9).

ESTAÇÃO	IDENTIFICAÇÃO DA SUBÁREA DELIMITADA POR CADA ESTAÇÃO	ÁREA DE DRENAGEM (km <sup>2</sup> )	COORDENADAS GEOGRÁFICAS		ALTITUDE (m)
			LATITUDE	LONGITUDE	
P1	Almirante Tamandaré - AT	58,78	25°18'46"	49°17'44"	944
P2	Parque Tingui - PT	105,66	25°23'21"	49°18'18"	905
P3	Parque Barigui - PB	130,77	25°25'34"	49°18'24"	897
P4	Ponte da Caximba - PC	260,29	25°36'55"	49°21'27"	872

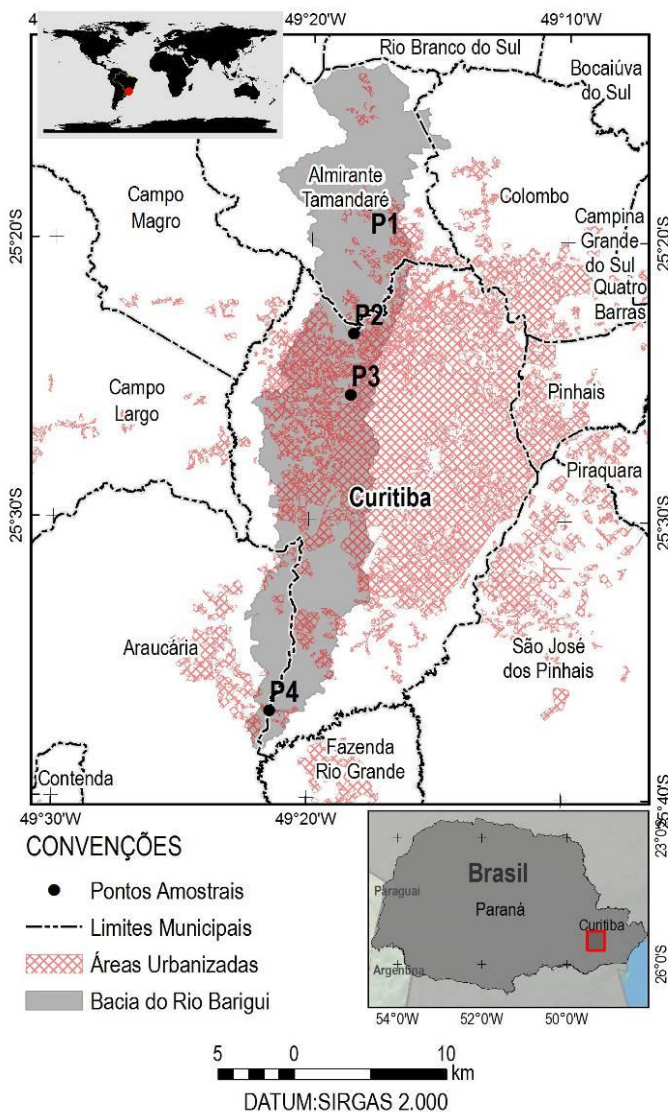
A escolha das estações amostrais levou em consideração uma espacialização da obtenção de amostras ao longo do leito principal do rio Barigui, valendo-se de locais que vem sendo estudados por diversos pesquisadores e pelo poder público e que possuem registros históricos de séries de vazões, medições de descarga sólida, dados de qualidade da água, etc. Além destes fatores, outros ajudam a justificar a escolha da bacia do rio Barigui para a realização do presente estudo: (i) sua relativa pequena extensão e a proximidade da capital facilitam as visitas dos pesquisadores; (ii) o rio Barigui corta regiões com diferentes tipos de ocupação de solo, passando tanto por áreas rurais como urbanas e industriais.

A estação P1 localiza-se no município de Almirante Tamandaré, sendo a estação mais a montante na bacia, a qual recebe contribuições rurais e, em menor grau, urbanas. Esta estação fica localizada próxima à ponte da rua Bertolino K. de Oliveira, na área urbana do município, e possui uma descarga sólida estimada em 10 a 20 t dia<sup>-1</sup> (FILL *et al.*, 2002; CHELLA *et al.*, 2005).

A estação P2 localiza-se no município de Curitiba, no Parque Tingui, próxima à ponte na parte norte do parque. Recebe contribuições urbanas predominantemente residenciais, além de contribuições industriais em menor grau. Esta estação apresenta uma descarga sólida estimada em 20 a 60 t dia<sup>-1</sup> (FILL *et al.*, 2002; CHELLA *et al.*, 2005).

A Figura 9 mostra a espacialização das estações amostrais selecionadas para o presente estudo, envolvidas pela mancha urbana de Curitiba e região metropolitana.

FIGURA 9 - BACIA DO RIO BARIGUI E ESTAÇÕES AMOSTRAIS



FONTE: o autor (2016).

A estação amostral P3 localiza-se em área nobre da cidade de Curitiba, no Parque Barigui, em ponte sobre rio Barigui que fica próxima à rua Antonio Nogaroli. Esta estação amostral recebe uma contribuição urbana mais intensa que P1 e P2, predominantemente residencial, apresentado uma descarga sólida estimada em 10 a 50 t dia<sup>-1</sup> (FILL *et al.*, 2002; CHELLA *et al.*, 2005). Segundo SMMA (2006), o lago do Parque Barigui acumulava em maio de 2006 mais de 300.000 m<sup>3</sup> de sedimentos não consolidados transportados pelo rio. Dada à presença deste lago, existem efeitos de retenção do material sólido em P3.

A estação P4 localiza-se a 3 km da foz do rio Barigui, no bairro Caximba, na divisa entre os municípios de Curitiba e Araucária. Por ser a estação mais à jusante, P4 recebe contribuições de toda a bacia, com destaque para a grande contribuição residencial e industrial em decorrência do bairro Cidade Industrial de Curitiba (CIC), de parte da Cidade Industrial de Araucária (CIA) e da Refinaria da Petrobrás Presidente Getúlio Vargas (REPAR). Esta estação apresenta uma elevada descarga sólida estimada em 50 a 350 t dia<sup>-1</sup> (FILL *et al.*, 2002; CHELLA *et al.*, 2005).

Foram também considerados como critérios para escolha das estações amostrais a facilidade e segurança de acesso ao leito do rio para a instalação de amostradores e obtenção de amostras. A Figura 10 exibe um registro fotográfico das estações amostrais.

FIGURA 10 - REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS NO RIO BARIGUI: P1 – ALMIRANTE TAMANDARÉ, P2 – PARQUE TINGUI, P3 – PARQUE BARIGUI E P4 – PONTE CAXIMBA



FONTE: o autor (2015).

O trecho de bacia delimitado por P1 possui apenas 5,73% de áreas urbanas, sendo majoritariamente ocupado (86,19%) por vegetação natural, campos e vegetação plantada comercialmente. Trata-se do trecho que abriga as nascentes do

Rio Barigui, no território do município de Almirante Tamandaré, incluindo também parte da sede urbana deste município. Já o segmento de bacia entre P1 e P2 possui 22,30% de áreas urbanas, cabendo destaque para a vegetação natural e os campos, que juntos ocupam 57,07% do trecho. Esse trecho, além de áreas urbanas de Almirante Tamandaré, recebe contribuição de alguns bairros da cidade de Curitiba colaborando para um percentual maior de urbanização. A delimitação entre P2 e P3 apresenta 54,05% de áreas urbanas, cabendo destaque também para a vegetação natural e os campos que juntos ocupam 41,15% do trecho. O trecho final da bacia, delimitado entre P3 e P4, apresenta 38,12% de áreas urbanas, cabendo destaque também para a vegetação natural e os campos que juntos ocupam 45,22% do trecho (Tabela 18).

TABELA 18 - USOS DO SOLO NOS SEGMENTOS DE BACIA ESTUDADOS

CLASSES DE USO DO SOLO	TRECHOS DE BACIA LIMITADOS PELAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS							
	P1		P2		P3		P4	
	(ha)	%	(ha)	%	(ha)	%	(ha)	%
Urbano	336,5	5,73	1045,6	22,30	1357,0	54,05	4.937,21	38,12
Industrial	57,7	0,98	54,3	1,16	19,7	0,79	1.371,33	10,59
Mineração	25,8	0,44	0,00	0,00	0,0	0,00	1,63	0,01
Campo	1406,4	23,93	1120,7	23,90	377,7	15,04	3.695,12	28,53
Culturas	340,8	5,80	496,9	10,60	23,6	0,94	380,71	2,94
Vegetação Natural	2302,4	39,17	1555,3	33,17	655,5	26,11	2.162,26	16,69
Vegetação Plantada	1357,4	23,09	340,9	7,27	26,3	1,05	114,34	0,88
Solo Exposto	9,1	0,16	29,7	0,64	25,5	1,02	136,96	1,06
Loteamentos								
Outros	41,4	0,70	44,6	0,95	25,2	1,01	152,65	1,18
Total	5.877,7	100	4.688,4	100	2.510,8	100	12.952,22	100

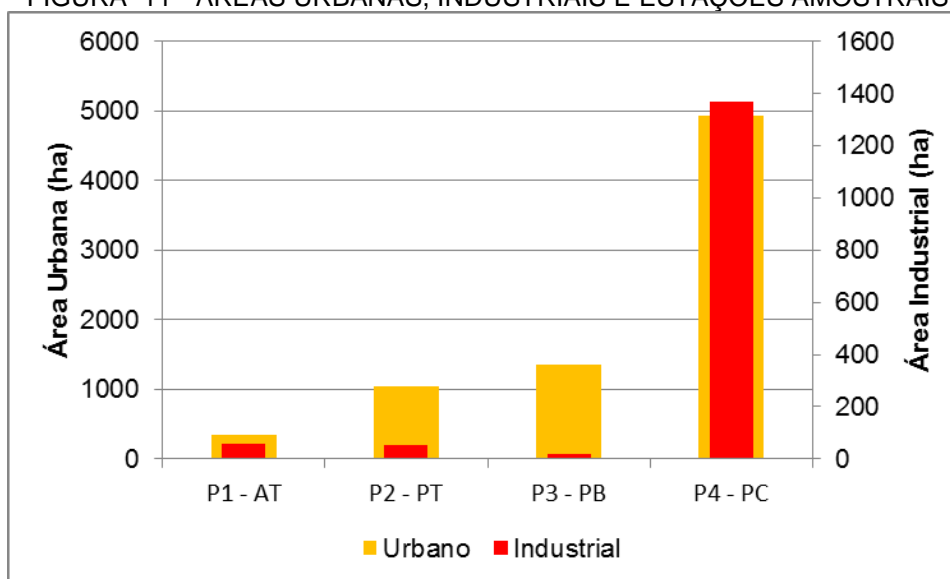
FONTE: Adaptado de SUDERHSA (2000).

Comparando-se os quatro segmentos delimitados pelas estações amostrais, constata-se aumento das áreas urbanas e industriais de montante para jusante (Figura 11).

Entre P4 e a foz do rio Barigui, existe uma pequena área de 462,65 ha que é predominantemente ocupada por campos (39,47%), vegetação natural (26,36%) e áreas urbanas (24,16%).



FIGURA 11 - ÁREAS URBANAS, INDUSTRIAIS E ESTAÇÕES AMOSTRAIS



FONTE: o autor (2016).

### 2.3 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

As amostras de sedimentos em suspensão foram obtidas entre novembro de 2014 e fevereiro de 2016 (Tabela 19) por meio de amostradores do tipo torpedo (GRUSZOWSKI *et al.*, 2003; FOX, 2009; WALLING *et al.*, 2006; FOX & PAPANICOLAOU, 2007; FOX & MARTIN, 2014).

TABELA 19 - INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS NO RIO BARIGUI

COLETA	DATAS	DIAS AMOSTRADOS	Nº DE AMOSTRAS	ESTAÇÕES AMOSTRADAS
C1	Nov/2014 (01/11 a 26/11)	26	01	P3
C2	Dez/2014 (27/11 a 21/12)	25	01	P3
C3	Mai/2015 (21/04 a 19/05)	28	03	P1, P2 e P3
C4	Jun/2015 (20/05 a 21/06)	33	03	P1, P2 e P3
C5	Jul/2015 (22/06 a 20/07)	29	03	P1, P2 e P3
C6	Ago/2015 (21/07 a 29/08)	40	03	P1, P2 e P3
C7	Set/2015 (30/08 a 29/09)	31	03	P1, P2 e P3
C8	Out/2015 (30/09 a 27/10)	28	02	P1 e P3
C9	Nov/2015 (28/10 a 01/12)	35	03	P1, P2 e P3
C10	Fev/2016 (02/02/16)	-	03	P4

FONTE: o autor (2016).

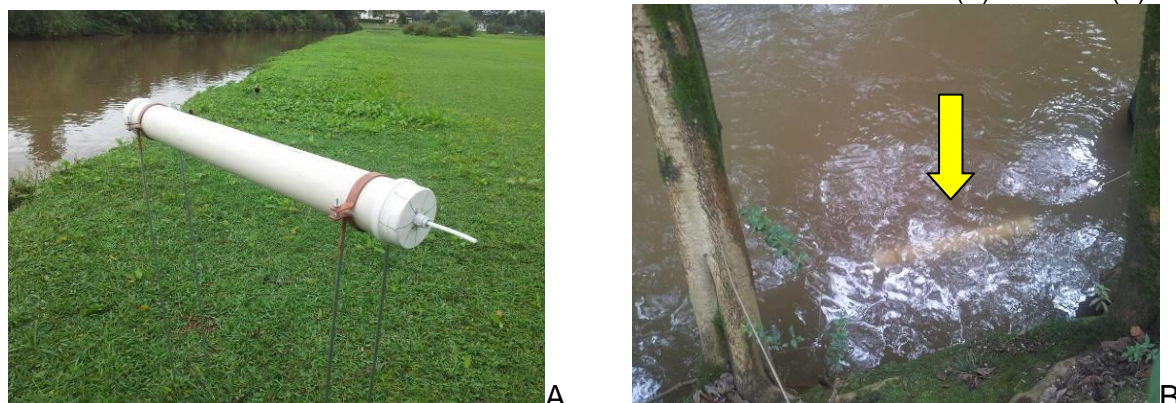
O amostrador consiste de tubo de PVC (policloreto de polivinila) com entrada estreita (diâmetro de 4 mm), câmara larga (diâmetro de 100 mm) e saída estreita (diâmetro de 4 mm). Ao ser instalado o amostrador possibilita a retenção de sedimentos pela redução de velocidade de corrente que ocorre no interior da câmara. A câmara larga foi construída utilizando tubo de PVC de 100 mm e possui comprimento de 1,0 m. Nas duas pontas do tubo foram acopladas tampas e mangueiras com 4 mm de diâmetro interno, constituindo entrada e saída estreitas.

Os amostradores foram instalados a aproximadamente 1,5m da margem do rio, à profundidade de cerca de 60% da altura da coluna d'água (MCDONALD et al., 2010; PHILLIPS et al., 2000), garantindo que ficasse 20 cm submerso em relação ao nível d'água (Figura 12 B).

Para fixar o amostrador no leito do rio foi desenvolvido um suporte de aço galvanizado com barras duplas de 1,0 metro de comprimento cada e 8,0 mm de diâmetro (Figura 12 A). O amostrador torpedo foi fixado aos suportes por meio de braceletes também confeccionados em aço galvanizado.

Para evitar a perda do conjunto amostrador + suporte em caso de fortes cheias e/ou passagem de grandes objetos pelo leito do rio, foi utilizado um cabo de aço com diâmetro de 2 mm para fixar o conjunto amostrador + suporte a árvores da margem ou pilares de pontes.

FIGURA 12 - AMOSTRADORES TORPEDO SENDO INSTALADOS EM P3 (A) E EM P1 (B)

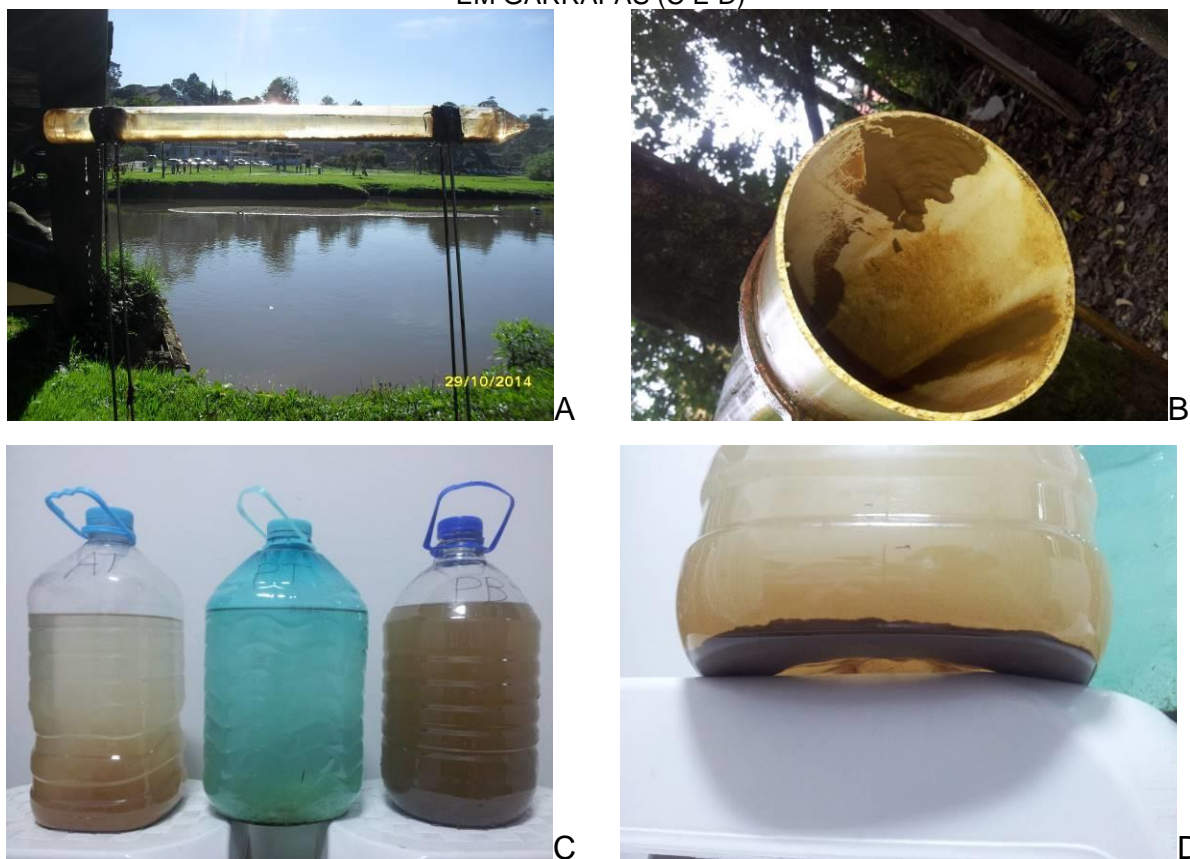


FONTE: o autor (2015).

As coletas de amostras foram realizadas mensalmente, quando possível, através da retirada da mistura água e sedimento de dentro do amostrador e transferência para garrafas plásticas de 5 L (Figura 13). As garrafas foram

acondicionadas em caixas térmicas com temperatura interna de até 4 °C e levadas para posterior processamento e análise no laboratório.

FIGURA 13 - AMOSTRADOR COM ACÚMULO DE SEDIMENTOS (A E B) E ACONDICIONAMENTO EM GARRAFAS (C E D)



FONTE: o autor (2015).

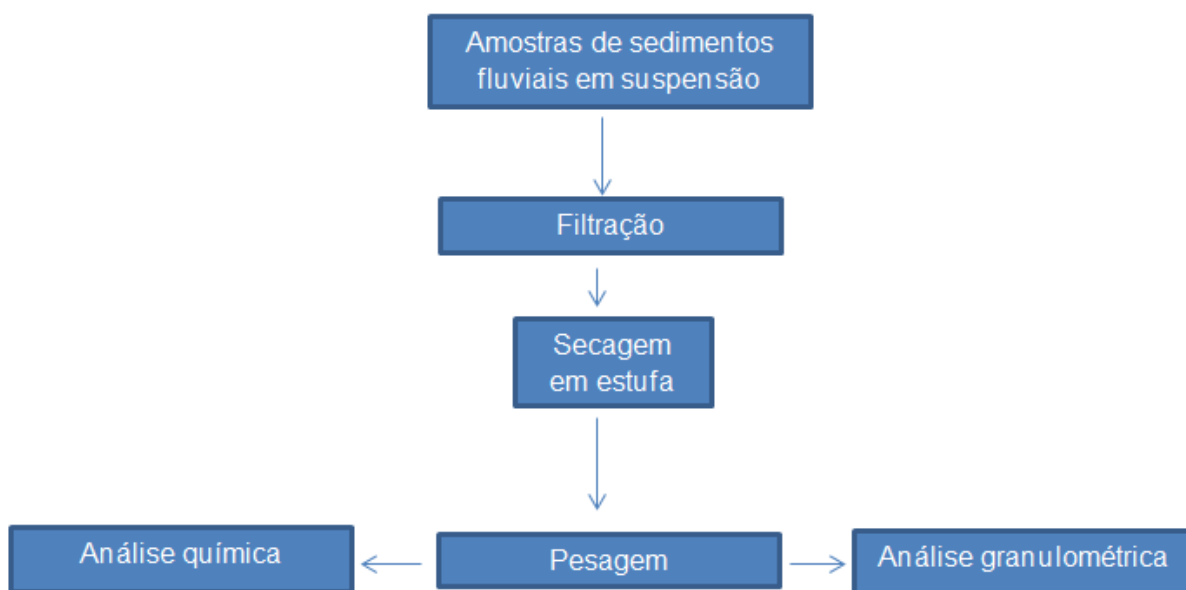
Um total de 25 amostras foi obtido para a presente pesquisa (Tabela 19). Somente no ponto amostral Ponte Caximba (P4) não foi possível realizar a instalação de amostradores torpedo devido a maior profundidade do rio e às condições de risco à saúde que a instalação a vau oferece em caso de contato direto com a água poluída. Para que este ponto pudesse ser amostrado, foi realizada coleta de cerca de 20 L de água por amostra, utilizando corda e baldes para a coleta na margem esquerda do rio Barigui (adaptação de CARTER *et al.*, 2003).

A mistura de água e sedimento foi transferida para garrafas plásticas de 5 L que foram transportadas para laboratório logo após as coletas.

## 2.4 TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

No laboratório as amostras com mistura de água e sedimentos fluviais foram processadas de modo a possibilitar, primeiro, a separação dos sedimentos por filtração. A Figura 14 apresenta em forma de fluxograma as etapas de processamento e análise das amostras.

FIGURA 14 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS



FONTE: o autor (2016).

As amostras de sedimentos foram filtradas a vácuo em papel filtro com diâmetro de poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo em seguida secas em estufa a 40  $^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. Posteriormente, foram desagregadas, pesadas e analisadas quanto à composição granulométrica. As concentrações dos elementos químicos de interesse foram analisadas na fração < 63  $\mu\text{m}$  (POLETO *et al.*, 2009a; CARTER *et al.*, 2003; DAVIS & FOX, 2009).

A análise granulométrica foi realizada em granulômetro a laser Cilas 1064 pertencente ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR – UFPR).

As análises químicas para os elementos inorgânicos foram realizadas pelo *Bureau Veritas Mineral Laboratories*, localizado em Vancouver, Canadá. As análises químicas foram realizadas para 27 elementos químicos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr), sendo as

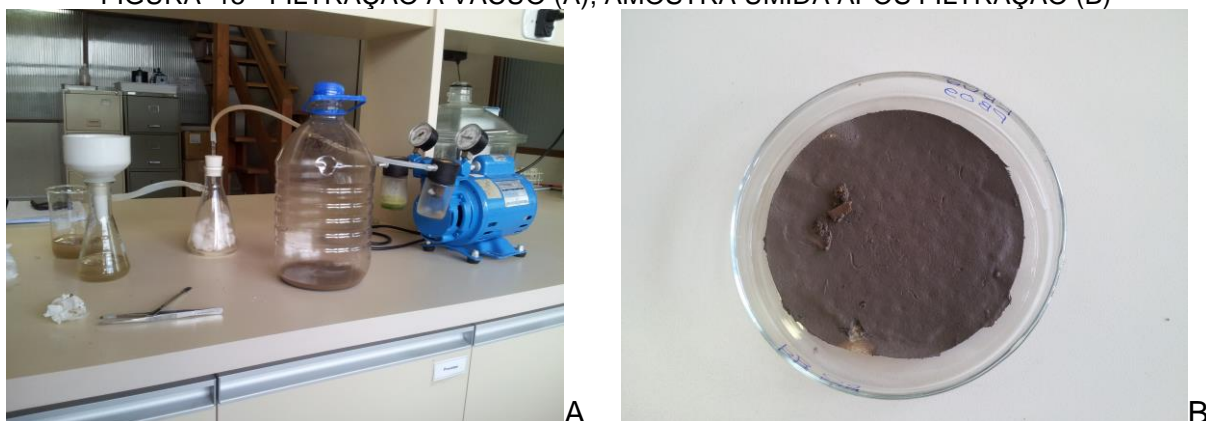
quantificações efetuadas por espectroscopia de emissão indutiva de plasma acoplado (ICP-OES). Para essas análises, uma massa de 0,25 g por amostra foi aquecida em HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF e levada à secura. O resíduo foi então dissolvido em HCl antes das quantificações por ICP-OES.

A Tabela 20 apresenta as condições de qualidade das análises realizadas, contendo limite mínimo de detecção, padrões e a amostra utilizada como branco.

TABELA 20 – CONDIÇÕES DE QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADAS (ppm)				
ELEMENTO QUÍMICO	LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO	MATERIAIS DE REFERÊNCIA		
		STD OREAS25A-4A	STD OREAS45E	BRANCO
Al	100	73.600	97.300	<100
As	5	14	11	<5
Ba	1	266	152	<1
Ca	100	700	3.200	<100
Cd	0,4	<0,4	1,1	<0,4
Co	2	66	9	<2
Cr	2	1.043	113	<2
Cu	2	804	32	<2
Fe	100	256.400	66.800	<100
K	100	3.700	5.300	<100
La	2	12	24	<2
Mg	100	1.700	3.400	<100
Mn	5	598	509	<5
Na	100	600	1.300	<100
Nb	2	8	20	<2
Ni	2	491	45	<2
P	20	360	510	<20
Pb	5	15	21	<5
Sc	1	99	14	<1
Sn	2	5	6	<2
Sr	2	17	49	<2
Th	2	11	13	<2
Ti	100	5.500	9.500	<100
V	2	336	158	<2
Y	2	8	11	<2
Zn	2	46	47	<2
Zr	2	106	154	<2

FONTE: o autor (2016).

FIGURA 15 - FILTRAÇÃO À VÁCUO (A), AMOSTRA ÚMIDA APÓS FILTRAÇÃO (B)



FONTE: o autor (2016).

O carbono orgânico total (COT) foi analisado utilizando analisador de COT da marca Shimadzu. Para determinação da quantidade de COT, 0,5 g de cada amostra de sedimento foi submetida à digestão a 150 °C em banho de ácido clorídrico 0,1M para retirada da fração de carbono inorgânico. Após este banho, as amostras foram encaminhadas para o analisador de COT com forno a 900 °C.

## 2.5 USO DE DADOS DE ÓRGÃOS OFICIAIS

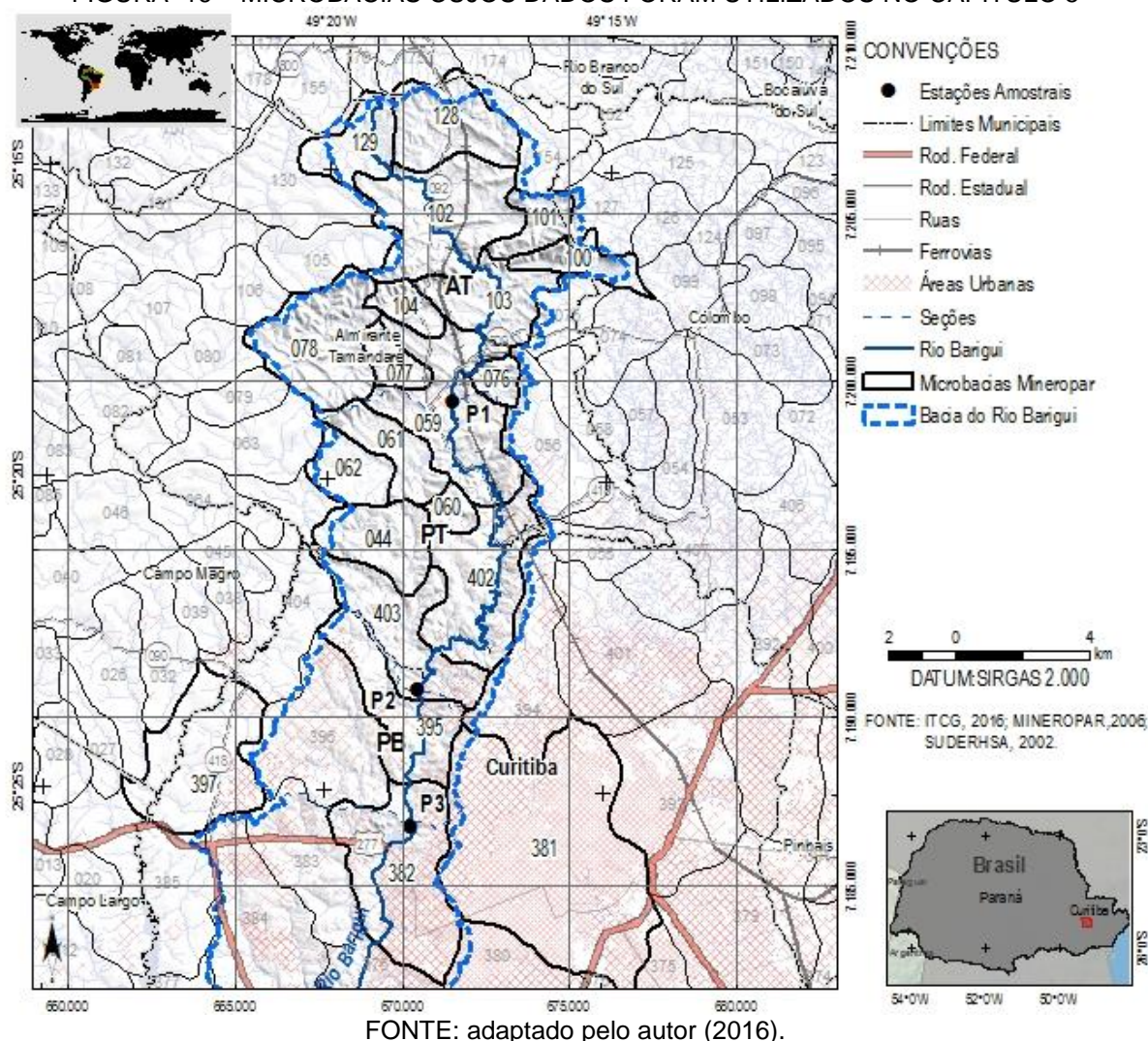
Além de dados disponíveis em sítios eletrônicos de órgãos oficiais, no capítulo 5 desta tese foram utilizados dados do Projeto Curitiba (CPRM, 1999), que foram disponibilizados pela MINEROPAR – Serviço Geológico do Paraná e CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

Esses dados apresentam teores de diversos elementos químicos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn e Zr) obtidos em sedimentos de fundo de microbacias da Folha Curitiba (SG-22-XD-I). Os dados obtidos nas seguintes microbacias foram consistidos e utilizados: 129, 128, 102, 101, 100, 103, 104, 78, 77, 76, 59, 62, 61, 44, 403, 402, 395, 382, 60, 381 e 397 (Figura 16).

As referidas microbacias foram utilizadas como amostras da metade superior da bacia. Diferentes agrupamentos dessas microbacias foram usados para representar regiões. Por exemplo.: o grupo das microbacias à montante de P1 representa a região AT no item 5.3.



FIGURA 16 – MICROBACIAS CUJOS DADOS FORAM UTILIZADOS NO CAPÍTULO 5



Os elementos analisados pelo Projeto Curitiba foram, em sua maioria, extraídos por EDTA 5% e quantificados por ICP-OES. Somente Nb, Sn e Zr foram obtidos por fluorescência de raios X. Importante destacar que os dados do Projeto Curitiba foram utilizados em separado dos dados gerados pelo autor (itens 2.2, 2.3 e 2.4 deste capítulo), sem comparações diretas entre os dados de uma base e outra devido às diferentes metodologias analíticas empregadas.

## 2.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas valendo-se do uso combinado dos softwares Microsoft Excel, Statistica 7 e Matlab.

A Análise de Componentes Principais – ACP, realizada no software Statistica 7, foi utilizada para correlacionar e ordenar as principais variáveis (elementos

químicos) nos dois primeiros componentes com maior explicabilidade de variância. Esta análise, ao realizar uma transformação linear, verifica correlações de maneira simplificada, além de permitir um reconhecimento de padrões das variáveis.

A normalidade dos dados foi verificada pelo Teste de Shapiro-Wilk, aplicado para  $n = 25$  amostras, nível de significância  $\alpha = 5\%$  e  $W_{\text{tabelado}} = 0,918$ . A hipótese de normalidade dos dados foi aceita para as seguintes condições:  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$  e  $p > 0,05$ . Dada à predominância de dados não normais, teste de correlação Spearman ( $p < 0,05$ ) foi aplicado para detectar graus de associação significativos entre as espécies metálicas e demais parâmetros analisados. Ambos os testes foram realizados no software Statistica 7.

Análise *Cluster* (também realizada no Statistica 7) foi utilizada para obter a similaridade entre as amostras e pontos amostrais utilizando-se do método do vizinho mais próximo.

### 2.6.1 Método de *Fingerprinting*

Como primeiro passo do método de *fingerprinting* de sedimentos, várias pesquisas utilizaram o teste H de Kruskal-Wallis (ou teste H não paramétrico de Kruskal-Wallis) para identificar traçadores capazes de discriminar entre diferentes fontes de sedimentos (CARTER *et al.*, 2003; MINELLA *et al.*, 2004; POLETO *et al.*, 2009b; SCHULLER *et al.*, 2013; FRANZ *et al.*, 2014). O teste H de Kruskal-Wallis permite distinguir entre três ou mais fontes potenciais de sedimentos, ao passo que o teste U de Mann-Whitney permite a distinção entre duas fontes potenciais (CARTER *et al.*, 2003), sendo que ambos os testes assumem que os traçadores não possuem distribuição normal (DAVIS & FOX, 2009). Como a maioria dos estudos de *fingerprinting* aborda mais de duas fontes potenciais, o teste H de Kruskal-Wallis acaba por ser o mais utilizado (Eq. 4).

$$H_{\text{calc}} = \frac{12}{N(N+1)} \left( \sum_{s=1}^n \frac{R_s^2}{n_l} \right) - 3(N+1) \quad (4)$$

onde:

$R_s$  = soma dos *ranks* ocupados pela fonte “s”;

$n_l$  = número de amostras da fonte “s”;



$N$  = soma dos “ $n_i$ ’s”;

$n$  = número de fontes.

As análises da capacidade discriminante dos traçadores possuem um nível de significância de 5%, sendo utilizadas as propriedades que exibirem diferenças individuais entre as fontes e excluindo-se aquelas que não apresentarem uma boa capacidade discriminante. Na prática, quando  $H_{\text{calc}}$  é maior que  $H_{\text{crítico}}$  (distribuição Qui-quadrado com  $n-1$  graus de liberdade) a hipótese nula é rejeitada e o traçador é classificado como apto a discriminar entre as fontes (POLETO *et al.*, 2009b).

Como segundo passo dessa etapa é necessário selecionar, dentre os traçadores classificados no teste  $H$  de Kruskal-Wallis, o conjunto mínimo de traçadores que proporciona a melhor discriminação entre as fontes. Isso pode ser feito através de análises de função discriminante multivariada (CARTER *et al.*, 2003; POLETO *et al.*, 2009b), através do uso de modelo de mistura acoplado a simulação de Monte Carlo (SCHULLER *et al.*, 2013) ou através de outras técnicas (DAVIS & FOX, 2009). A minimização de Wilk’s Lambda (Eq. 5) é uma função discriminante multivariada que determina o número mínimo de variáveis que maximiza a discriminação das fontes.

$$\Lambda = \frac{|SS_{\text{erro}}|}{|SS_{\text{erro}} + SS_{\text{trat}}|} \quad (5)$$

onde:

$|SS_{\text{erro}}|$  = determinante da matriz da soma dos quadrados devido ao erro;

$|SS_{\text{erro}} + SS_{\text{trat}}|$  = determinante da matriz da soma dos quadrados totais.

Não existe capacidade discriminante (as fontes são consideradas iguais) do conjunto de variáveis selecionadas quando  $\Lambda$  é próximo de 1. Valores próximos de zero ocorrem quando a variabilidade dentro do grupo é pequena em comparação com a variabilidade total, isto é, a maior parte da variabilidade total pode ser atribuída à diferença entre os grupos (MINELLA *et al.*, 2007). O valor de Lambda Parcial, por sua vez, calcula a significância estatística isolada para cada variável, informando o quanto cada variável é isoladamente importante para a função

discriminatória (MAIER, 2013). Quanto mais próximo de 1, menor é a participação da variável na discriminação dos grupos.

O terceiro passo do método consiste em verificar a incerteza associada à capacidade de diferenciação entre as fontes, etapa que revela a porcentagem de amostras corretamente classificadas, a variabilidade dentro de cada grupo fonte e a dissimilaridade entre as fontes (MAIER, 2013). A distância de Mahalanobis (Eq. 6) pode ser utilizada para determinar o número de amostras corretamente classificadas dentro do seu grupo, sendo também uma medida de dissimilaridade entre pontos no espaço definido por duas ou mais variáveis.

$$d_{sj}^2 = \left( \vec{x}_{sj} - \vec{x}_s \right)^T (S_{comb}^{-1}) \left( \vec{x}_{sj} - \vec{x}_s \right) \quad (6)$$

onde:

$d_{sj}$  = distância entre uma amostra qualquer j coletada na fonte “s” e o centroide (ponto que representa a média de todas as variáveis no espaço multivariado) do seu grupo (fonte);

$x_s$  = vetor coluna que representa o centroide da fonte “s”;

$x_{sj}$  = vetor coluna com os valores de uma amostra obtida na fonte “s”;

$S_{comb}$  = matriz variância-covariância das variáveis químicas combinadas para os grupos.

O quarto passo desta etapa consiste em estimar a contribuição relativa de cada fonte, o que pode ser feito utilizando um modelo de mistura multivariado (Eq. 7), cujos resultados descrevem a relação numérica entre as proporções das fontes e os parâmetros da mistura de sedimentos em suspensão (POLETO *et al.*, 2009b).

$$y_i = \sum a_{is} P_s \quad (7)$$

onde:

$y_i$  = valor do traçador “i” obtido no sedimento em suspensão;

$a_{is}$  = concentração do traçador “i” na fonte “s”;

$P_s$  = contribuição relativa da fonte “s”, podendo ser apresentado como um conjunto de funções lineares de “m” e “n” fontes.

O modelo linear da Equação 7 assume que os sedimentos em suspensão são uma mistura de material das fontes e que a comparação da concentração dos elementos das fontes com os elementos dos sedimentos em suspensão pode definir a contribuição de cada fonte (MINELLA *et al.*, 2007). Resta então minimizar uma função objetivo (Eq. 8) para determinar os valores de  $P_s$  (WALLING & WOODWARD, 1995). A solução é encontrada por meio de um processo iterativo. No processo de minimização, os valores de  $P_s$  devem estar sujeitos a duas restrições: devem ser maiores ou iguais a zero e menores ou iguais a 1; e a soma dos  $P_s$  deve ser igual a 1 (MINELLA *et al.*, 2007).

$$\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(y_i - (\sum_{s=1}^n P_s a_{is} Z_s))}{y_i} \right\}_2 \quad (8)$$

onde:

$y_i$  = concentração do traçador “i” na amostra de sedimentos em suspensão;

$P_s$  = proporção de contribuição da fonte “s”;

$a_{is}$  = valor médio do traçador “i” obtido na fonte “s”;

$Z_s$  = fator de correção da granulometria para a fonte “s”.

O último passo desta etapa consiste em verificar se o processo de otimização da Equação 8 fornece resultados aceitáveis para a contribuição relativa de sedimentos de cada fonte. Isso é feito comparando a concentração química dos elementos utilizados (variáveis traçadoras) nos sedimentos em suspensão e o valor predito pelo modelo, com base na proporção calculada para cada fonte (MINELLA *et al.*, 2007). Com os valores do erro relativo de cada variável, pode ser calculado um erro relativo médio (ERM) (Eq. 9):

$$ERM = \frac{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(y_i - (\sum_{s=1}^n P_s a_{is} Z_s))}{y_i} \right\}}{m} \quad (9)$$

onde:

$y_i$  = concentração do traçador “i” na amostra de sedimentos em suspensão;

$P_s$  = proporção de contribuição da fonte “s”;

$a_{is}$  = valor médio do traçador “i” obtido na fonte “s”;

$m$  = número de variáveis selecionadas como traçadoras.

Poleto *et al.* (2009b) e Minella *et al.* (2007) citam que valores de ERM menores que 20% e 15 %, respectivamente, indicam que o modelo encontrou uma solução viável dos valores de  $P_s$  provenientes do procedimento de minimização da Equação 8.

## Capítulo 3

### 3 VARIAÇÃO ESPACIAL DE METAIS E FÓSFORO NOS SEDIMENTOS DE RIO INFLUENCIADO PELA URBANIZAÇÃO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A concentração total de metais e outros elementos nos sedimentos em suspensão pode ser utilizada como indicador que reflete as alterações no uso do solo da bacia, como por exemplo, o aumento da urbanização (HOROWITZ *et al.*, 2008).

Estudos têm demonstrado que a variação da concentração de metais e outros elementos químicos em função de usos urbanos do solo é tema complexo. Em alguns estudos foram encontradas pequenas variações nas concentrações (ZGHEIB *et al.*, 2011; GALLO *et al.*, 2013) em outros variações significativas (VALTANEN *et al.*, 2014; MCKEE & GILBREATH, 2015).

No entanto, diversos elementos químicos apresentam concentrações relacionadas à própria matriz geológica ou pedológica onde se encontra a área urbana. Assim, a separação entre o “contaminado” e o natural, mesmo em nível de uma pequena bacia hidrográfica, pode ser atividade de elevada complexidade (BURTON JR., 2002).

Elementos químicos como o As (semimetal), Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (metais) tem sido considerados pela literatura como fortemente relacionados ao ambiente urbano-industrial (GOMES *et al.*, 2009; POLETO *et al.*, 2009a; RIVARO *et al.*, 2011; MCKEE & GILBREATH, 2015). O Fe também é incluído por alguns autores nesta lista (POLETO *et al.*, 2009a; MCKEE & GILBREATH, 2015; SILVA *et al.*, 2015), porém, é também um dos elementos mais abundantes nos solos e sedimentos juntamente com Al, Ca, K, Mg, Si e Ti. Um terceiro e um quarto grupo podem ser formados por elementos menos abundantes que os anteriormente

citados, onde se enquadram Ba, Na, P, V e Zr com teores naturais entre 100 e 1.000 ppm e La, Nb, Sc, Sn, Sr, Th e Y com teores naturais abaixo de 100 ppm (MINEROPAR, 2005).

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma avaliação geoquímica da variação espacial da concentração de metais, fósforo e carbono orgânico total nos sedimentos em suspensão de rio influenciado pela urbanização. Comparações com valores de referência e efeitos de sazonalidade são também apresentados no fim do capítulo.

### 3.2 CONCENTRAÇÕES DOS METAIS E FÓSFORO

Dado ao elevado número de elementos químicos analisados no presente trabalho e visando facilitar as interpretações e discussões, optou-se pelo agrupamento dos elementos primeiramente de acordo com os níveis de concentração (abundância) e, posteriormente, de acordo com o comportamento em relação ao uso do solo nas regiões da bacia estudadas.

Em relação à concentração, os elementos foram agrupados em categorias (Tabela 21), tendo por base os valores médios de todas as amostras analisadas (segunda coluna da Tabela 22).

TABELA 21 - AGRUPAMENTO DOS METAIS E FÓSFORO EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO		
CLASSIFICAÇÃO	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO (mg kg <sup>-1</sup> )	ELEMENTOS
Ultra traço	< 1	Não detectado
Traço	1 – 100	As, Cd, Co, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Y
Menores	100 – 1.000	Ba, Mn, V, Zn, Zr
Maiores	> 1.000	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti

FONTE: o autor (2016).

A maioria dos 27 elementos químicos analisados teve suas médias de concentração entre 1 e 100 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 22) e o grupo dos elementos tipicamente relacionados ao ambiente urbano e industrial, formado por As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (GOMES *et al.*, 2009; RIVARO *et al.*, 2011; MCKEE & GILBREATH, 2015), predominou nesta mesma faixa de concentrações, a exceção de Mn (967 ± 375 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (189 ± 72 mg kg<sup>-1</sup>) e Fe (60.244 ± 10.168 mg kg<sup>-1</sup>).

Em ordem decrescente de concentração, tem-se que Al>Fe>Ca>Mg>K>Ti>P>Na apresentaram concentrações pertencentes ao grupo dos

elementos maiores, Mn>Ba>Zn>V>Zr apresentaram valores pertencentes ao grupo dos elementos menores e Cr>Cu>Sr>La>Ni>Y>Pb>Co>Sc>Nb>Th>As>Sn>Cd apresentaram concentrações traço, conforme faixas de concentração da Tabela 21.

TABELA 22 - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA OS METAIS E P NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

METAIS E P	MÉDIAS ± DESVIO PADRÃO (mg kg <sup>-1</sup> )				
	MÉDIA GERAL	ALMIRANTE TAMANDARÉ (P1)	PARQUE TINGUÍ (P2)	PARQUE BARIGUI (P3)	PONTE CAXIMBA (P4)
Al	91.564 ± 15.869	80.733 ± 9.593	95.428 ± 16.379	101.244 ± 13.641	75.166 ± 3.689
As	6,19 ± 1,03	7,50 ± 0,55	5,71 ± 0,49	5,67 ± 0,82	5,50 ± 0,71
Ba	592 ± 97	461 ± 38	611 ± 75	663 ± 60	598 ± 56
Ca	26.144 ± 14.610	50.183 ± 3.939	23.728 ± 3.656	16.955 ± 1.993	11.266 ± 907
Cd	1,14 ± 0,36	0,85 ± 0,16	0,89 ± 0,20	1,40 ± 0,20	1,50 ± 0,46
Co	22,36 ± 1,80	20,33 ± 1,51	23,43 ± 1,13	23,44 ± 0,88	20,67 ± 0,58
Cr	98,08 ± 25,11	58,00 ± 3,58	107 ± 8	108 ± 10	125 ± 12
Cu	79,84 ± 9,08	80,33 ± 16,73	81,29 ± 5,53	81,11 ± 4,20	71,67 ± 3,51
Fe	60.244 ± 10.168	52.250 ± 3.577	59.828 ± 3.137	61.400 ± 2.452	73.733 ± 26.150
K	14.336 ± 2.330	15.883 ± 1.584	15.928 ± 1.892	13.411 ± 921	10.300 ± 624
La	56,64 ± 19,85	34,67 ± 5,43	52,57 ± 13,65	73,78 ± 16,62	58,67 ± 12,50
Mg	18.396 ± 7.936	30.933 ± 2.192	18.071 ± 2.308	13.533 ± 1.355	8.666 ± 493
Mn	967 ± 375	1.005 ± 108	841 ± 202	851 ± 158	1.531 ± 918
Na	1.252 ± 515	783 ± 40	1.042 ± 161	1.322 ± 109	2.466 ± 115
Nb	15,28 ± 8,27	10,50 ± 0,84	13,86 ± 5,24	14,33 ± 3,12	31,00 ± 15,72
Ni	47,16 ± 10,71	29,00 ± 1,79	52,86 ± 1,68	51,78 ± 2,95	56,33 ± 1,15
P	1.699 ± 652	903 ± 59	1.471 ± 145	2.082 ± 460	2.673 ± 160
Pb	32,00 ± 7,79	27,50 ± 6,22	29,43 ± 5,29	35,22 ± 6,94	37,33 ± 13,50
Sc	18,72 ± 3,23	18,00 ± 2,76	19,43 ± 3,55	20,00 ± 2,78	14,67 ± 1,53
Sn	5,68 ± 2,79	4,67 ± 2,34	4,00 ± 1,15	6,78 ± 3,38	8,33 ± 1,15
Sr	58,72 ± 16,94	47,67 ± 6,77	47,43 ± 3,74	62,44 ± 8,78	96,00 ± 4,36
Th	10,20 ± 8,27	5,33 ± 1,86	7,86 ± 3,18	10,11 ± 3,26	25,67 ± 17,04
Ti	6.028 ± 2.056	4.833 ± 216	5.628 ± 1.145	5.911 ± 539	9.700 ± 4.517
V	125 ± 8	123 ± 6	130 ± 6	125 ± 4	117 ± 19
Y	34,28 ± 8,67	24,67 ± 3,61	35,14 ± 6,69	41,56 ± 6,21	29,67 ± 5,51
Zn	189 ± 72	131 ± 28	150 ± 16	205 ± 36	349 ± 28
Zr	121 ± 21	134 ± 10	112 ± 8	113 ± 8	144 ± 53

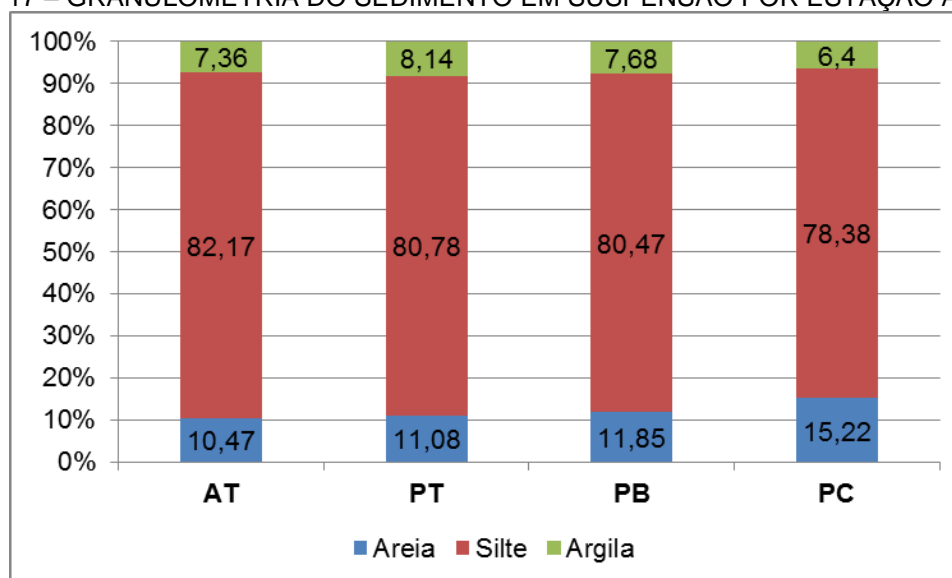
FONTE: o autor (2016).

### 3.3 GRANULOMETRIA E CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO

A granulometria do sedimento coletado pelo amostrador torpedo foi avaliada por meio de granulômetro a laser. Considerando as amostras de todas as estações amostrais, obteve-se, em média, um sedimento composto por 80,30% de silte, 12,25% de areia e 7,51% de argila.

A Figura 17 mostra os percentuais de areia, silte e argila obtidos em cada estação amostral, atestando composições granulométricas bastante semelhantes ao longo da bacia em estudo. Comparando as estações amostrais, apenas na estação Ponte Caximba (PC), um teor ligeiramente maior de areia (15,22%) e um teor ligeiramente menor de silte (78,38%) e argila (6,40%) foram obtidos.

FIGURA 17 – GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO POR ESTAÇÃO AMOSTRAL



FONTE: o autor (2017).

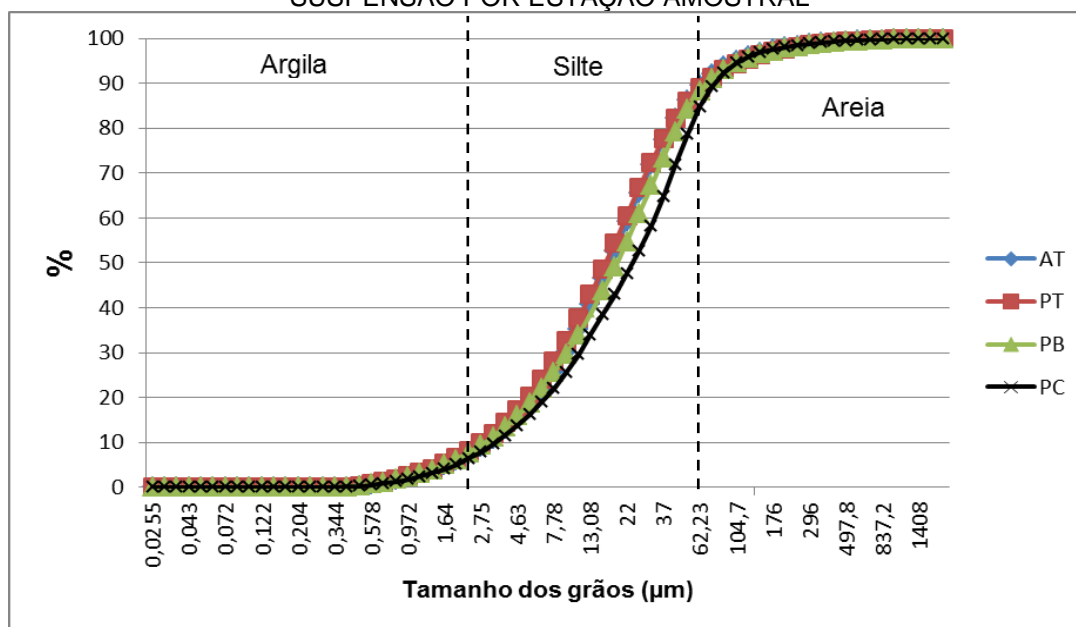
A Figura 18 apresenta as curvas de distribuição granulométrica (tamanho dos grãos x percentual acumulado) para as estações amostrais. Nota-se que a fração silte predomina amplamente e que aproximadamente 90% dos sedimentos podem ser considerados sedimentos finos (grãos < 63  $\mu$ m), o que era esperado para os sedimentos em suspensão.

Em pesquisa que abordou sedimentos de fundo na mesma bacia hidrográfica, Gonçalves (2008) também encontrou predomínio da fração silte, seguida da fração areia e, em menor percentual, a fração argila. McDonald *et al.* (2010), ao avaliar o



mesmo tipo de amostrador usado nesta pesquisa, encontrou captura predominantemente composta de sedimentos finos.

FIGURA 18 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO POR ESTAÇÃO AMOSTRAL



FONTE: o autor (2017).

Crescentes teores de carbono orgânico total (COT) foram obtidos nas amostras coletadas ao longo do rio Barigui. De montante para jusante houve nítido aumento nos teores (Tabela 23), principalmente entre P3 e P4, onde se nota que o teor mais do que duplicou.

TABELA 23 - CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA O CARBONO ORGÂNICO TOTAL NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

VARIÁVEL	MÉDIAS ± DESVIO PADRÃO (mg kg <sup>-1</sup> )				
	MÉDIA GERAL	ALMIRANTE TAMANDARÉ (P1)	PARQUE TINGUÍ (P2)	PARQUE BARIGUI (P3)	PONTE CAXIMBA (P4)
COT	32.825 ± 17.175	21.872 ± 4.370	24.336 ± 4.589	25.403 ± 5.373	63.352 ± 6.099

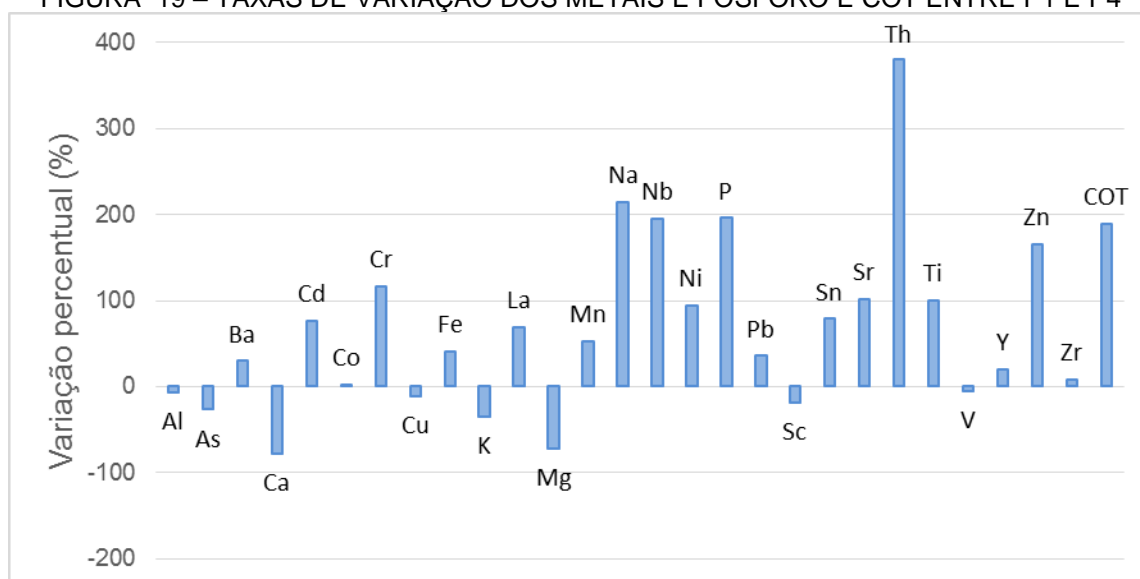
FONTE: o autor (2016).

Teores da ordem de 23.900 mg kg<sup>-1</sup> foram obtidos para sedimentos de fundo do rio Barigui, sendo este valor um dos menores encontrados para o COT entre diversos rios da RMC (SCHNITZLER, 2008). O aumento nos valores de COT ao longo da bacia foi também encontrado por Martins & Froehner (2008), com teores desde 5.136 mg kg<sup>-1</sup> na região de Almirante Tamandaré até 32.328 mg kg<sup>-1</sup> na região da Ponte Caximba.

### 3.4 CONCENTRAÇÕES E USO DO SOLO

Pode-se observar que 20 dos 28 parâmetros químicos estudados apresentaram taxas de variação de concentração positivas entre P1 e P4, sendo essas taxas calculadas pela diferença de concentração entre P4 e P1, dividida pela concentração de P1 (Figura 19). Isso demonstra aumento de concentração nos sedimentos em suspensão, que pode estar relacionado ao aumento da ocupação urbano-industrial ao longo da bacia (Tabela 18). Os elementos Al, As, Ca, Cu, K, Mg, Sc e V apresentaram taxas de variação de concentração negativas entre P1 e P4, cabendo destaque para Ca e Mg com taxas de variação de -77,5% e -71,9%, respectivamente.

FIGURA 19 – TAXAS DE VARIAÇÃO DOS METAIS E FÓSFORO E COT ENTRE P1 E P4



FONTE: o autor (2017).

As maiores taxas de variação positivas foram obtidas para Th (381 %), Na (214 %), P (195 %), Nb (195 %), Zn (165 %), Cr (116 %), Sr (101 %), Ti (100 %), Ni (94,2 %), Sn (78,5 %) e Cd (76,4 %). Segundo a literatura (GOMES *et al.*, 2009; POLETO *et al.*, 2009; RIVARO *et al.*, 2011; MCKEE & GILBREATH, 2015) existe uma forte relação entre o meio urbano e os metais Cd, Cr, Ni e Zn. Cabe destaque também para a variação positiva do COT entre P1 e P4, que foi de 190% (Tabela 23).

A análise de componentes principais (ACP) indicou que a componente principal 1 explicou 47,74%, e a componente principal 2 explicou 18,40%, totalizando

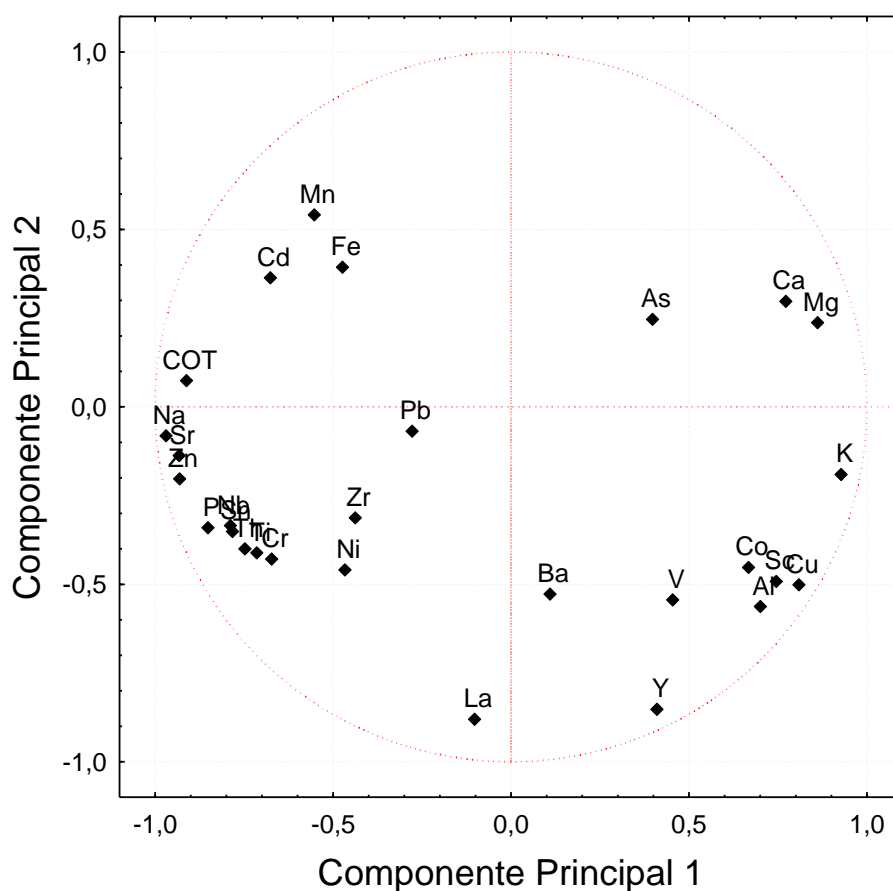
acumulado de 66,14% de explicação dos dados (Figura 20). Considerando valores acima de 0,70 e abaixo de -0,70 nos eixos, a componente principal 1 esteve correlacionada positivamente com Al, Ca, Cu, K, Mg, Sc e negativamente com COT, Na, Nb, P, Sn, Sr, Th, Ti e Zn. A componente principal 2 esteve correlacionada negativamente com La e Y, não estando correlacionada positivamente com nenhum dos parâmetros (Figura 20).

A componente principal 1, correlacionada positivamente com Al, Ca, Cu, K, Mg, Sc, agrupou na extremidade direita do gráfico metais que apresentaram decréscimo de concentração entre P1 e P4, ou seja, metais que apresentaram diminuições em seus teores com o aumento da urbanização. Este comportamento é compatível com o encontrado por MINEROPAR (2001) para Ca e Mg.

A componente principal 1, correlacionada negativamente com COT, Na, Nb, P, Sn, Sr, Th, Ti e Zn, posicionou na extremidade esquerda do gráfico elementos que apresentaram taxas de variação positivas entre P1 e P4. Este comportamento é compatível com o encontrado por MINEROPAR (2001) para Nb, P, Sc, Sr, Zn e Y porém difere daquele trabalho para Al, La, Na e Ti.

A componente principal 2, correlacionada negativamente com La e Y, posicionou na extremidade inferior do gráfico os elementos que apresentaram leve variação positiva ao longo da bacia. As e V, com decréscimos ao longo da bacia, e Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zr, com incrementos nos teores ao longo da bacia, ficaram posicionados na porção central da Figura 20 (com valores entre -0,70 e 0,70).

FIGURA 20 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA OS METAIS, FÓSFORO E COT



FONTE: o autor (2017).

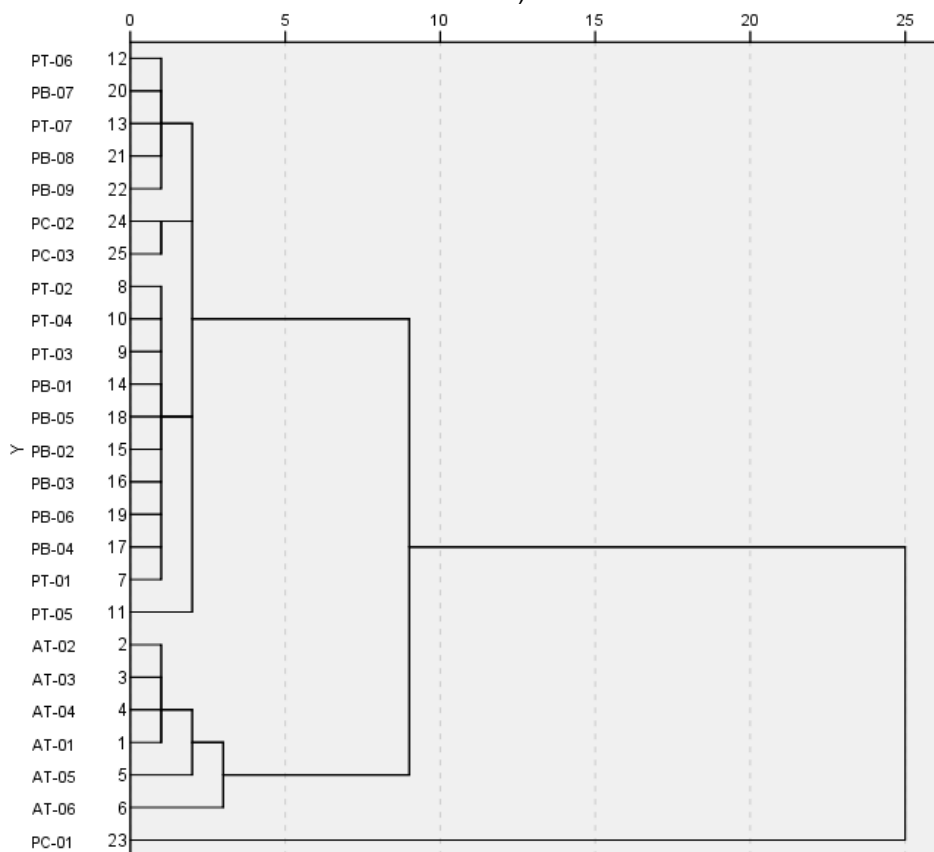
Análise de Cluster foi empregada numa tentativa de reunir em grupos (*clusters*) todas as amostras obtidas (Figura 21). Os resultados desse agrupamento mostram que a amostra PC-01 obtida em P4 ficou isolada das demais formando um cluster. Todas as amostras obtidas em P1 (AT) ficaram agrupadas no mesmo *cluster* demonstrando certo grau de semelhança entre os teores de metais obtidos nesta região pouco urbana da bacia.

Todas as demais amostras, obtidas em P2, P3 e as amostras PC-02 e PC-03 obtidas em P4, ficaram misturadas em um único cluster subdividido em quatro: um formado pela amostra PT-05, outro formado pelas amostras PC-02 e PC-03, e outros dois formados por uma mistura entre amostras de P2 e P3.

A análise da Figura 21 separou P1 dos demais pontos amostrais, possivelmente por ser o ponto de menos pressão de urbanização e com algumas peculiaridades geoquímicas, como por exemplo os elevados teores de Ca, Mg e K. O ponto P4 também foi, de certa forma, isolado dos demais por ser o ponto de máxima pressão urbano-industrial. P2 e P3, bastante próximos geograficamente

entre si, ficaram mais agrupados como áreas que sofrem uma influência urbana intermediária se comparados a P1 e P4.

FIGURA 21 – DENDROGRAMA COM ANÁLISE DE CLUSTER REALIZADA PARA AS AMOSTRAS (EIXO Y) A PARTIR DOS TEORES DE METAIS, FÓSFORO E COT (AT=P1, PT=P2, PB=P3 E PC=P4)



FONTE: o autor (2017).

Para realizar testes de correlação entre os metais, primeiramente foi realizada a verificação da normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk (para um nível de significância de 5%,  $W_{\text{tabelado}} = 0,918$  e  $n = 25$  amostras). O teste indicou que para a maioria das variáveis a hipótese de normalidade pode ser rejeitada, valendo-se da análise de correlação de Spearman para avaliação de correlação. Para um número bem menor de variáveis a hipótese de normalidade foi aceita (Al, Ba, K, La, Pb e Y). As variáveis consideradas normais e aquelas consideradas não normais são apresentadas na Tabela 24.

TABELA 24 - VERIFICAÇÃO DA NORMALIDADE DOS DADOS

ELEMENTO	$W_{\text{CALCULADO}}$	$p$	CONCLUSÃO
Al	0,92055	0,05275	normal
As	0,46766	0	não normal
Ba	0,93256	0,09961	normal
Ca	0,81786	0,00046	não normal
Cd	0,91718	0,0442	não normal
Co	0,90046	0,01878	não normal
Cr	0,86552	0,00352	não normal
Cu	0,88231	0,00771	não normal
Fe	0,63117	0	não normal
K	0,95951	0,40471	normal
La	0,94533	0,19636	normal
Mg	0,88341	0,00813	não normal
Mn	0,62696	0	não normal
Na	0,79432	0,00018	não normal
Nb	0,64601	0	não normal
Ni	0,74626	0,00003	não normal
P	0,91046	0,03121	não normal
Pb	0,9803	0,89098	normal
Sc	0,86647	0,00368	não normal
Sn	0,89887	0,01734	não normal
Sr	0,86222	0,00303	não normal
Th	0,66475	0	não normal
Ti	0,65279	0	não normal
V	0,86253	0,00307	não normal
Y	0,94493	0,19221	normal
Zn	0,8554	0,00223	não normal
Zr	0,85214	0,00193	não normal
COT	0,74685	0,00118	não normal

FONTE: o autor (2016).

Diversas correlações significativas foram obtidas para  $p < 0,01$  (Tabela 25), cabendo destaque para as correlações negativas entre o grupo Ca-Mg e o grupo formado por metais tipicamente urbanos (Cd, Cr, Ni, Zn e Fe). Tais correlações negativas sugerem uma separação entre elementos pedológicos (Ca-Mg) e elementos urbanos Cd, Cr, Ni, Zn e Fe. Os elementos Na, Nb, P, Sr e Th também apresentaram correlações negativas com Ca-Mg, ou seja, enquanto estes apresentaram diminuição ao longo da bacia, Na, Nb, P, Sr e Th apresentaram notório aumento.

O grau de associação máximo ( $r=1,00$ ) foi obtido entre Ca e Mg, confirmando que ambos possuem a mesma origem e o mesmo padrão geoquímico de variação.

Al apresentou correlações positivas com Sc, Y, Ba, La, Cu, Co e Pb. O elemento Fe apresentou correlações positivas com Ba, Co, Cr, La, Na, Ni, P, Th e Y e negativas com As, Ca e Mg. Os elementos Mn e V não apresentaram correlações significativas com nenhum outro elemento.

O COT, indicador da matéria orgânica nos sedimentos, apresentou-se correlacionado positivamente com Cd, La, Na, P, Pb, Sn, Sr, Zn; e negativamente com As, Ca, K, Mg.

Fracas correlações positivas e negativas entre os demais elementos demonstram comportamentos geoquímicos muito específicos, não detectáveis por análises de correlação.





### 3.5 CONCENTRAÇÕES E VALORES DE REFERÊNCIA

A definição de valores de referência para qualidade de sedimentos é assunto bastante polêmico na literatura (BURTON JR., 2002). Comparações com valores de referência internacionais ou mesmo nacionais podem levar a erros na interpretação dos resultados caso se desconheça a composição da matriz geológica e pedológica em que o ambiente de estudo se assenta.

Para este trabalho, valores de referência (VRs) locais, obtidos via ataque triácido por MINEROPAR (2005) para o primeiro planalto paranaense e para áreas urbanas, foram utilizados para comparação com os resultados obtidos nos pontos amostrais. Os teores médios de cada elemento no estado do Paraná são também apresentados (MINEROPAR, 2005), porém, meramente para fins de comparação, não se constituindo em VRs propriamente dada à heterogeneidade geoquímica do estado. Para os elementos As, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn foram feitas comparações com os níveis 1 e 2 da Resolução CONAMA nº 454/2012 (nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota). Para o elemento P e para o COT, a mesma resolução apresenta valores de alerta. Os resultados médios de cada ponto amostral, bem como os referidos VRs constam na Tabela 26.

Os elementos Al e Zr não excederam nenhum dos valores de referência em nenhum dos pontos amostrais. O metal Th, que apresentou elevada taxa de variação positiva entre P1 e P4, excedeu valores médios normalmente encontrados nos solos do primeiro planalto paranaense somente em P4.

Os elementos As, Ca, Cu, K, Mg, Sc e V que apresentaram decréscimo entre P1 e P4, apresentaram valores acima de, pelo menos, um VR. Para o As, a média geral e o valor em P1 ficaram acima do nível 1 da Resolução CONAMA nº 454/2012. Teores mais elevados de As são naturalmente esperados para o primeiro planalto paranaense de acordo com MINEROPAR (2005).

Para o Ca, Cu e Mg, todos os resultados excederam pelo menos o VR do primeiro planalto paranaense (para Cu excederam também o nível 1 da Resolução CONAMA nº 454/2012). Ca e Mg apresentaram comportamentos semelhantes, com valores significativamente acima daqueles típicos para o primeiro planalto do estado do Paraná. Já o elemento K também apresentou valores acima, porém não tão elevados quanto Ca e Mg.

Para o grupo de elementos que apresentou taxa de variação positiva entre P1 e P4 de até 50% (Ba, Co, Fe, Pb, Y e Zr), notou-se que Ba, Co e Y excederam a maioria dos VRs em todos os pontos amostrais e na média geral, sendo que para o Pb foi excedido o nível 1 da resolução nacional em P3 e P4. O Fe apresentou valores ligeiramente acima do VR do primeiro planalto em P2, P3 e principalmente, P4, porém estes valores estão abaixo do VR de áreas urbanas.

Para o restante dos elementos, que formam o grupo com taxa de variação positiva entre P1 e P4 acima de 50% (Cd, Cr, La, Mn, Na, Nb, Ni, P, Sn, Sr, Th, Ti e Zn), pode-se notar, a exceção do La em P1, Na em P1 e P2, Nb, Sr, Th e Ti em P1, P2 e P3, um amplo predomínio de resultados acima dos VRs. Foi excedido o nível 2 da Resolução CONAMA nº 454/2012 para Cr e Ni em P2, P3 e P4 e Zn em P4. O nível de alerta para P em P3 e P4 também foi excedido. Para o COT, o nível de alerta não foi excedido em nenhuma amostra e em nenhum ponto.

Kuusisto-Hjort & Hjort (2013) destacam o enriquecimento de Cd, Pb, Cu e Zn nos sedimentos em suspensão de áreas urbanas, sendo Cd ( $0,4$  a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Pb ( $20$  a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ligados a áreas industriais e Cu ( $30$  a  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $100$  a  $1.500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ligados à impermeabilização do solo e urbanização residencial em geral. Os valores encontrados por Kuusisto-Hjort & Hjort (2013) para esses quatro metais apresentam maior variabilidade do que os resultados encontrados para o Rio Barigui (Tabela 26).

Existem valores de referência consensuais para sedimentos, abaixo dos quais não são esperados efeitos prejudiciais à biota. Os valores propostos para Cd ( $0,99 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $43,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $22,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $121,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (MCDONALD *et al.*, 2000) foram em sua grande maioria excedidos nas amostras obtidas do rio Barigui.

TABELA 26 - RESULTADOS E VALORES DE REFERÊNCIA

ELEMENTO	MÉDIAS DO RIO BARIGUI (mg kg <sup>-1</sup> )					VALORES DE REFERÊNCIA - MINEROPAR (2005) (mg kg <sup>-1</sup> )			VALORES DE REFERÊNCIA RESOLUÇÃO CONAMA 454/2012 (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Média Geral	P1	P2	P3	P4	PP**	AU**	Paraná	Nível 1	Nível 2
Al	91.564	80.733	95.428	101.244	75.166	132.500	125.981	123.181	-	-
As	6,19	7,50	5,71	5,67	5,50	10,47	9,4	7,25	5,9	17
Ba	592	461	611	663	598	329	253	170	-	-
Ca	26.144	50.183	23.728	16.955	11.266	781	852	929	-	-
Cd	1,14	0,85	0,89	1,40	1,50	0,12	0,16	0,18	0,6	3,5
Co	22,36	20,33	23,43	23,44	20,67	7,51	17,29	23,84	-	-
Cr	98,08	58,00	107	108	125	85,93	90,44	105	37,3	90
Cu	79,84	80,33	81,29	81,11	71,67	39,47	103,8	141	35,7	197
Fe	60.244	52.250	59.828	61.400	73.733	59.150	84.560	105.266	-	-
K	14.336	15.883	15.928	13.411	10.300	10.707	8.217	3.653	-	-
La	56,64	34,67	52,57	73,78	58,67	46,3	42,06	37,95	-	-
Mg	18.396	30.933	18.071	13.533	8.666	3.120	3.060	2.352	-	-
Mn	967	1.005	841	851	1.531	313	560	737	-	-
Na	1.252	783	1.042	1.322	2.466	1.110	666	445	-	-
Nb	15,28	10,50	13,86	14,33	31,00	22,73	25,64	28,16	-	-
Ni	47,16	29,00	52,86	51,78	56,33	25,44	30,47	34,16	18	35,9
P	1.699	903	1.471	2.082	2.673	428	489	628	2.000*	
Pb	32,00	27,50	29,43	35,22	37,33	28,1	26,14	23,21	35	91,3
Sc	18,72	18,00	19,43	20,00	14,67	18,32	26,74	31,04	-	-
Sn	5,68	4,67	4,00	6,78	8,33	3,75	3,52	3,38	-	-
Sr	58,72	47,67	47,43	62,44	96,00	74,55	52,27	36,95	-	-
Th	10,20	5,33	7,86	10,11	25,67	17,93	15,6	13,3	-	-
Ti	6.028	4.833	5.628	5.911	9.700	7.501	11.969	15.726	-	-
V	125	123	130	125	117	123	259	370	-	-
Y	34,28	24,67	35,14	41,56	29,67	23,96	28,07	27,64	-	-
Zn	189	131	150	205	349	54	66	75	123	315
Zr	121	134	112	113	144	507	481	455	-	-
COT	32.825	21.872	24.336	25.403	63.352	-	-	-	100.000*	

\* Valor alerta. \*\* PP – Primeiro planalto do Paraná, AU – Áreas urbanas.

FONTE: o autor (2016).

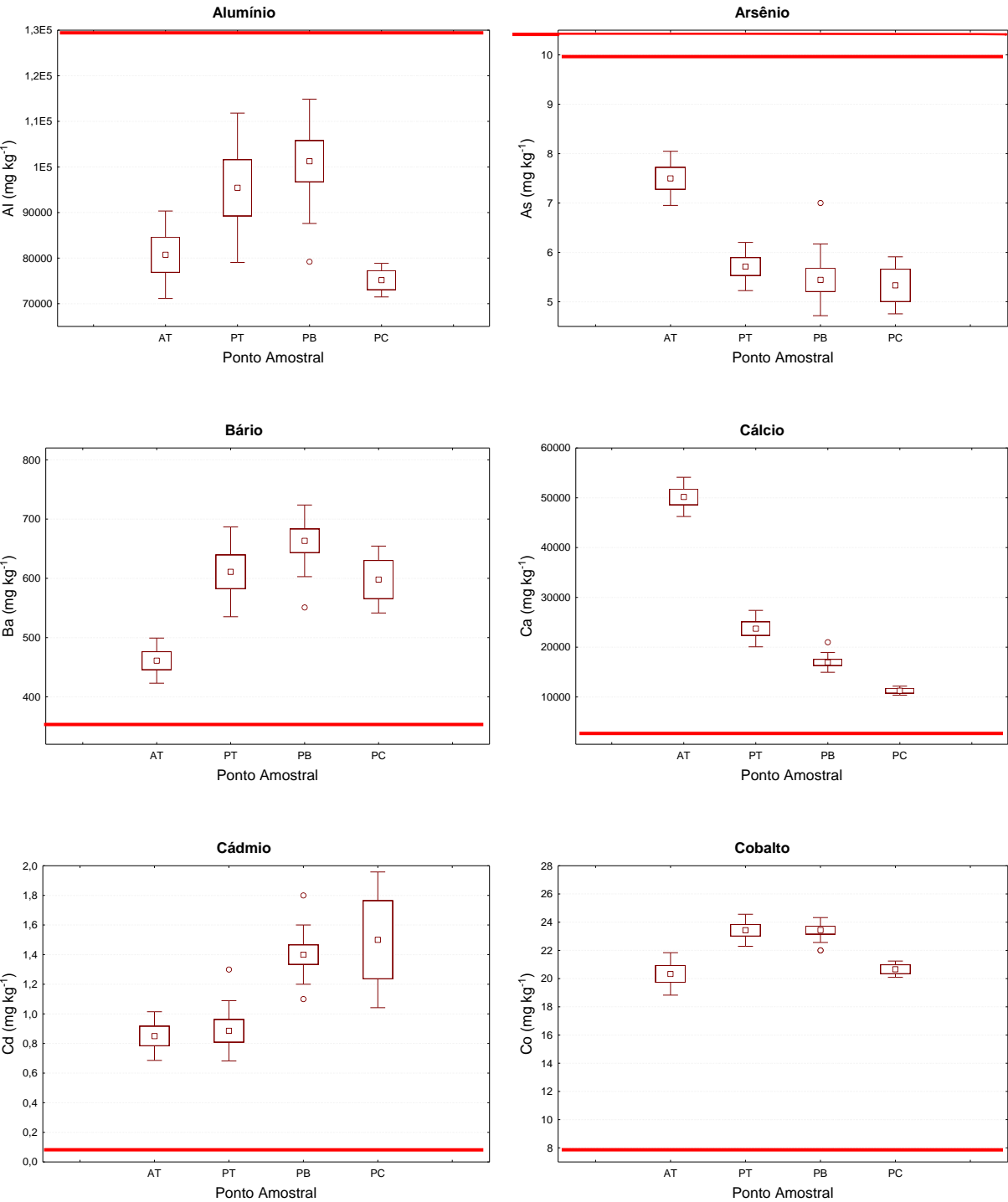
Considerando os valores de referência de solos do primeiro planalto paranaense e a espacialização do levantamento geoquímico multielementar de solos do estado do Paraná (MINEROPAR, 2005), pode-se inferir que os elementos Cd, Cr, Mn, Ni, P, Sn e Zn excederam VRs e sofreram forte enriquecimento ao longo dos pontos amostrais, associado ao aumento do uso do solo urbano. Os elementos Ba e Co sofreram menor enriquecimento ao longo dos pontos amostrais e apresentaram

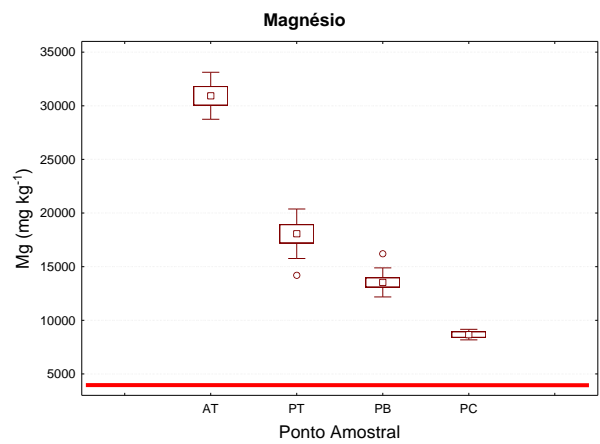
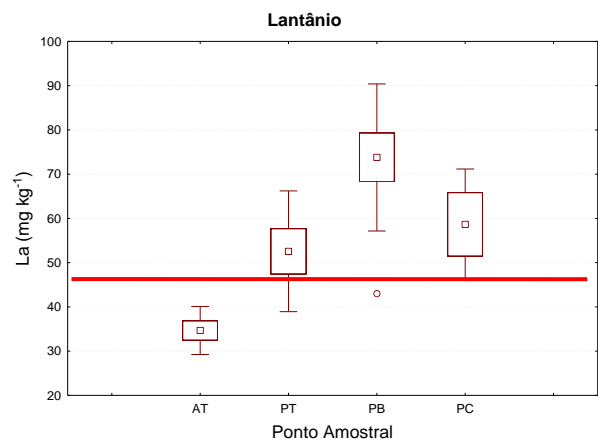
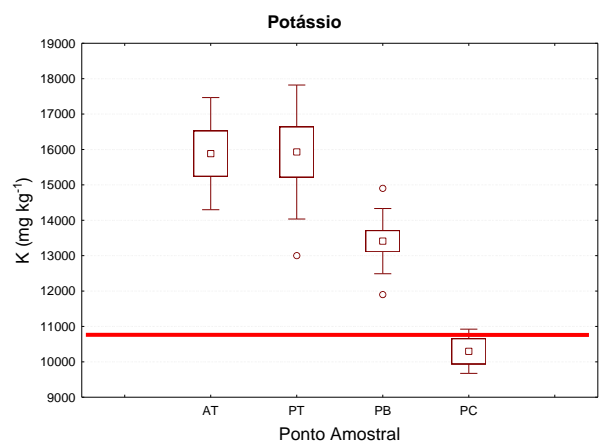
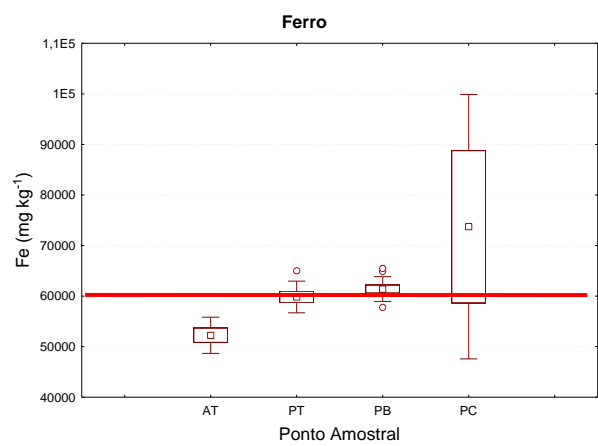
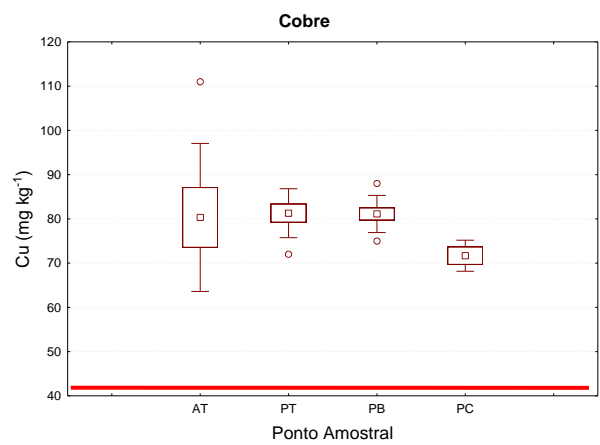
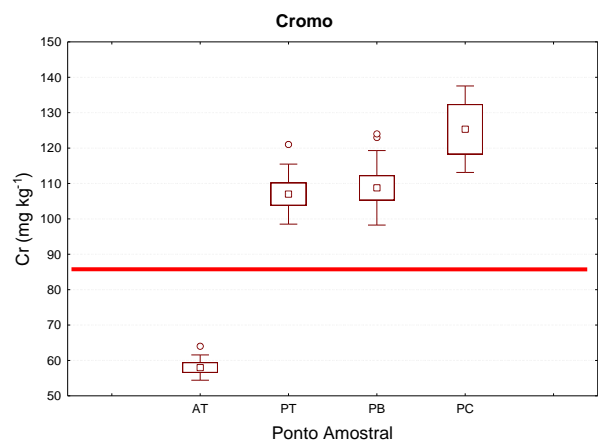
concentrações em patamares acima da média para o primeiro planalto paranaense, podendo também estar associados à urbanização.

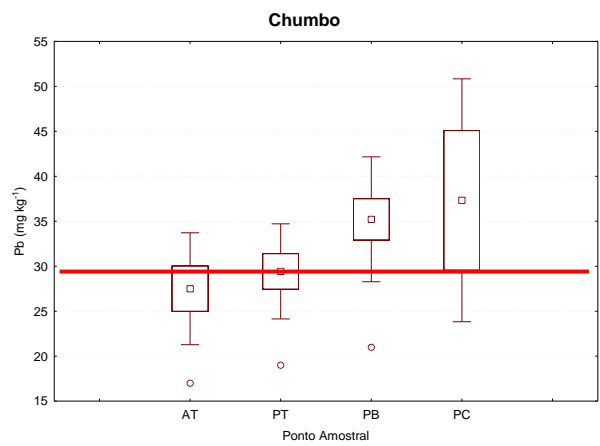
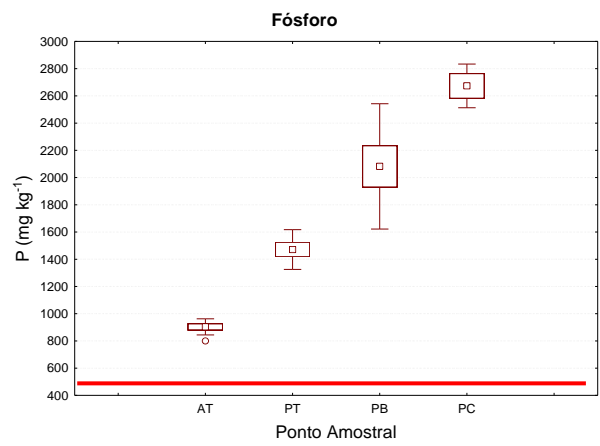
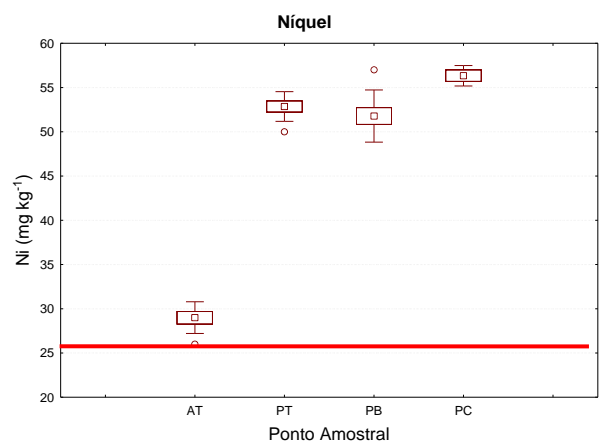
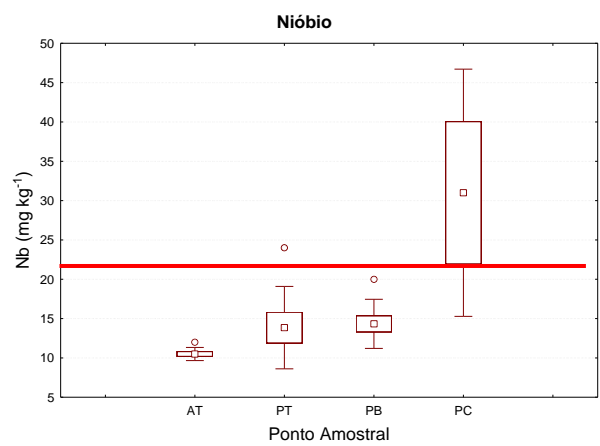
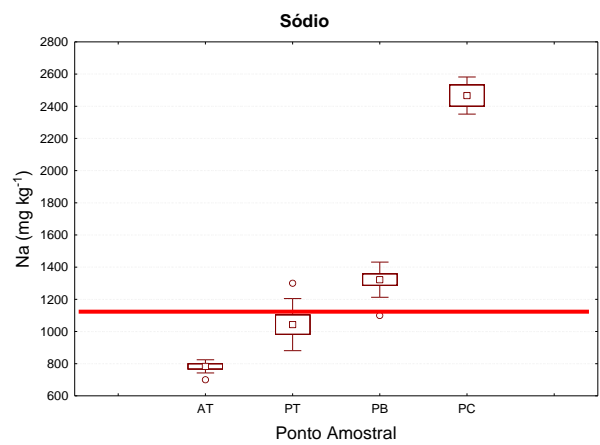
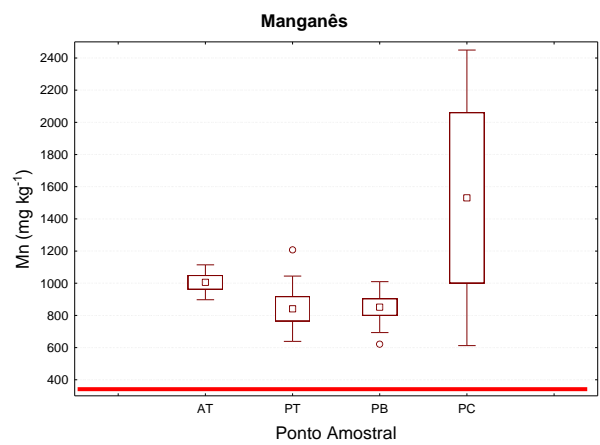
Os elementos La, Na, Pb e Y apresentaram enriquecimento porém seus valores de referência já são naturalmente elevados no primeiro planalto do estado. Não foi possível concluir se o aumento de concentrações entre P1 e P4 é natural ou de origem antrópica para esses elementos.

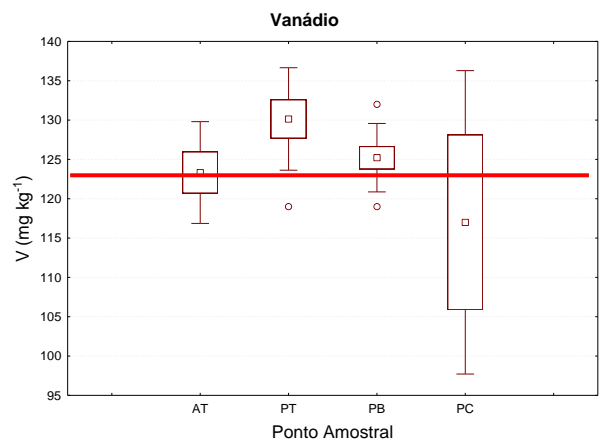
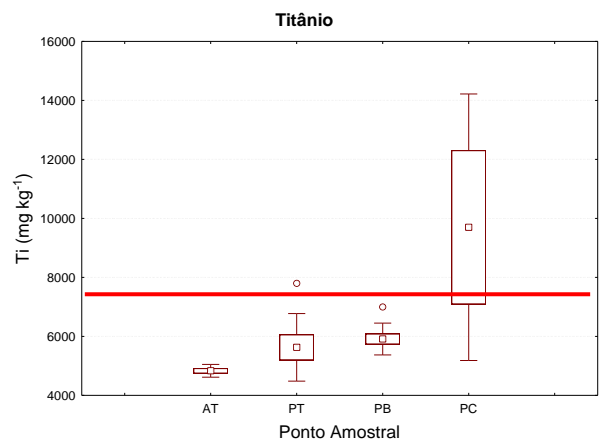
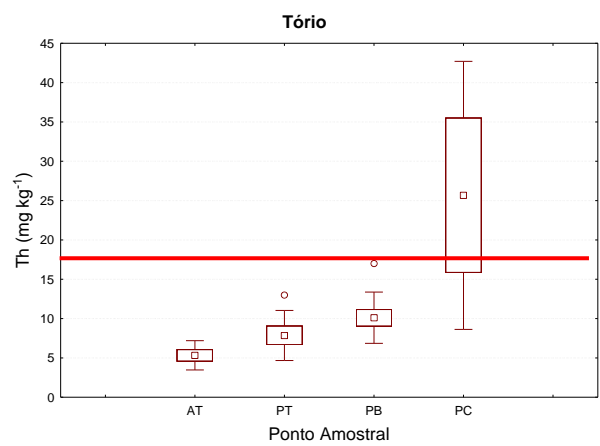
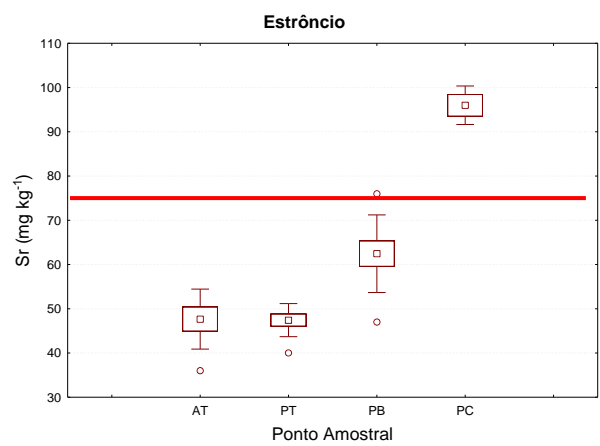
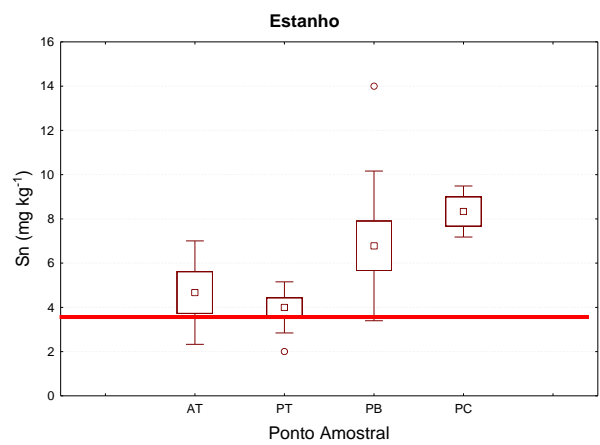
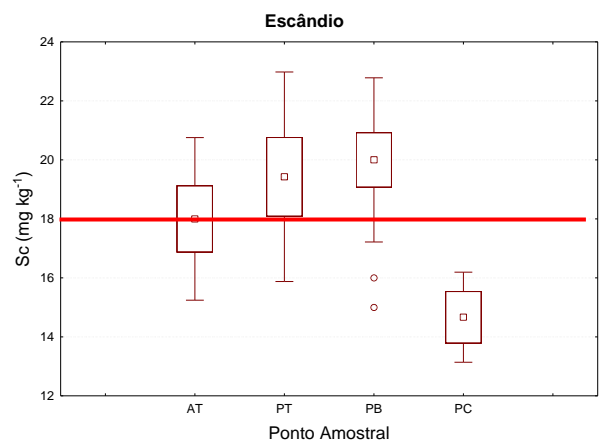
Já o Al parece não apresentar relação com a urbanização pois, além de variar negativamente entre P1 e P4, as concentrações não excedem o VR do primeiro planalto paranaense, diferentemente do Fe cujas concentrações medidas foram crescentes e excedem o VR em três dos quatro pontos amostrais, sugerindo relação com a urbanização. Nb, Sr, Th, Ti também parecem guardar alguma relação com a urbanização pois os resultados medidos ficaram abaixo dos VRs em P1, P2 e P3, mas excederam o VR em P4, ponto de máxima contribuição urbano-industrial (Figura 22).

FIGURA 22 – GRÁFICOS BOX-PLOT COM A VARIAÇÃO DE TEORES AO LONGO DOS PONTOS AMOSTRAIS. EM VERMELHO, VALORES DE REFERÊNCIA SEGUNDO MINEROPAR (2005) E VALORES DE ALERTA SEGUNDO RESOLUÇÃO CONAMA 454/2012 (PARA COT E FÓSFORO)

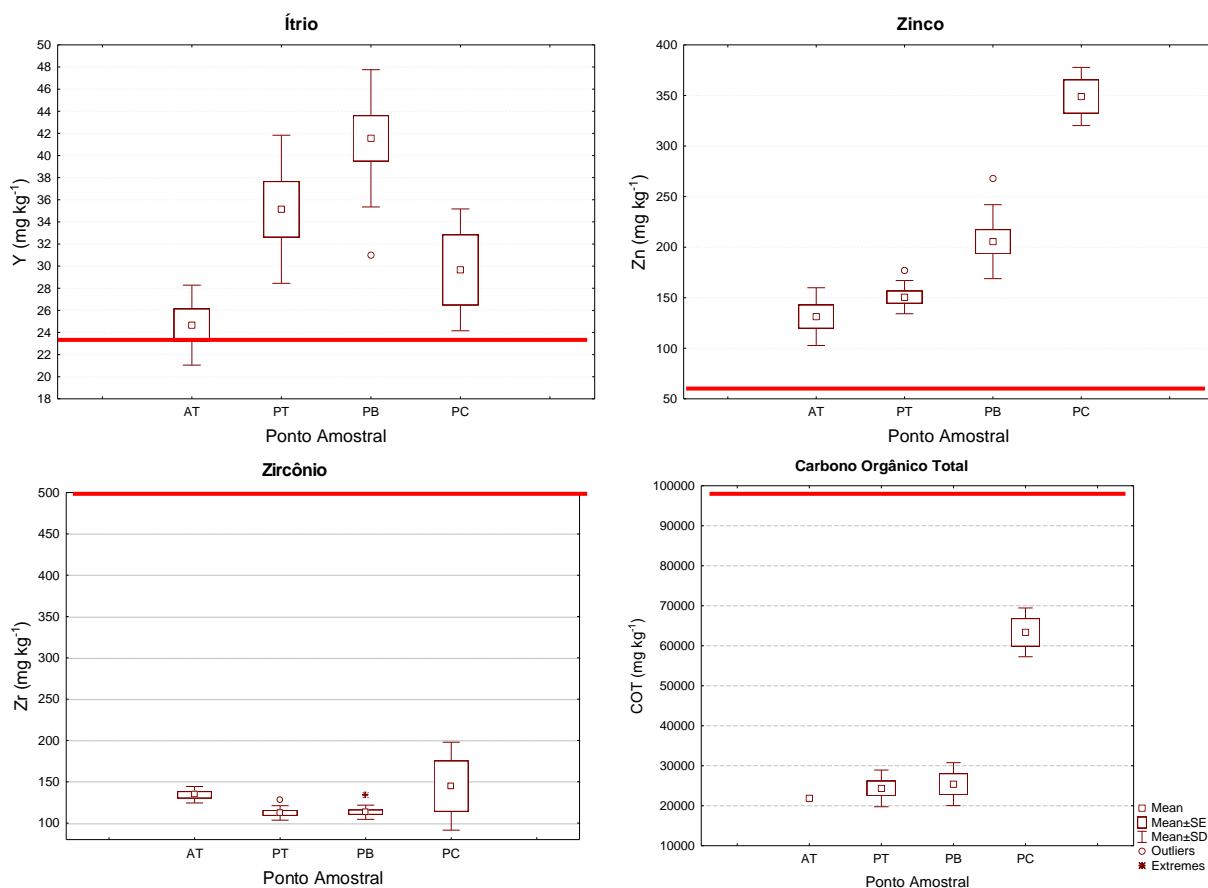












FONTE: o autor (2017).

Para os elementos que apresentaram comportamento decrescente entre P1 e P4, As, Ca, K e Mg já possuem valores de referência elevados na região das nascentes do rio Barigui (superiores ao VR do primeiro planalto). O comportamento desses elementos está ligado à própria matriz pedológica. V e Sc apresentaram concentrações medidas muito próximas do VR e Zr muito abaixo do VR, sendo improvável a relação destes elementos com a urbanização.

O cobre, apesar de apresentar decréscimo de concentrações, mostrou valores bem acima do VR em todos os pontos amostrais. Assim, infere-se associação desse metal com a urbanização.

### 3.6 AVALIAÇÃO DE EFEITOS DE SAZONALIDADE

As nove coletas de amostras de sedimentos em suspensão obtidas com o amostrador integrado no tempo (amostrador torpedo) foram realizadas sob condições pluviométricas sintetizadas na Figura 7, que permitem distinguir coletas

realizadas em meses mais secos (C1, C2, C3 e C6) e coletas realizadas em meses mais chuvosos (C4, C5, C7, C8 e C9).

Este item apresenta uma breve análise comparativa dos teores médios dos elementos analisados entre os meses mais secos e mais chuvosos. Embora seja reconhecido que a região de Curitiba possui regular distribuição das chuvas ao longo de todo o ano, para fins práticos, o termo “período seco” será usado para se referir aos meses menos chuvosos, enquanto que o “período chuvoso” se refere aos meses com registro de maiores alturas pluviométricas (Tabela 27).

TABELA 27 - COMPARATIVO ENTRE MESES MAIS SECOS E CHUVOSOS

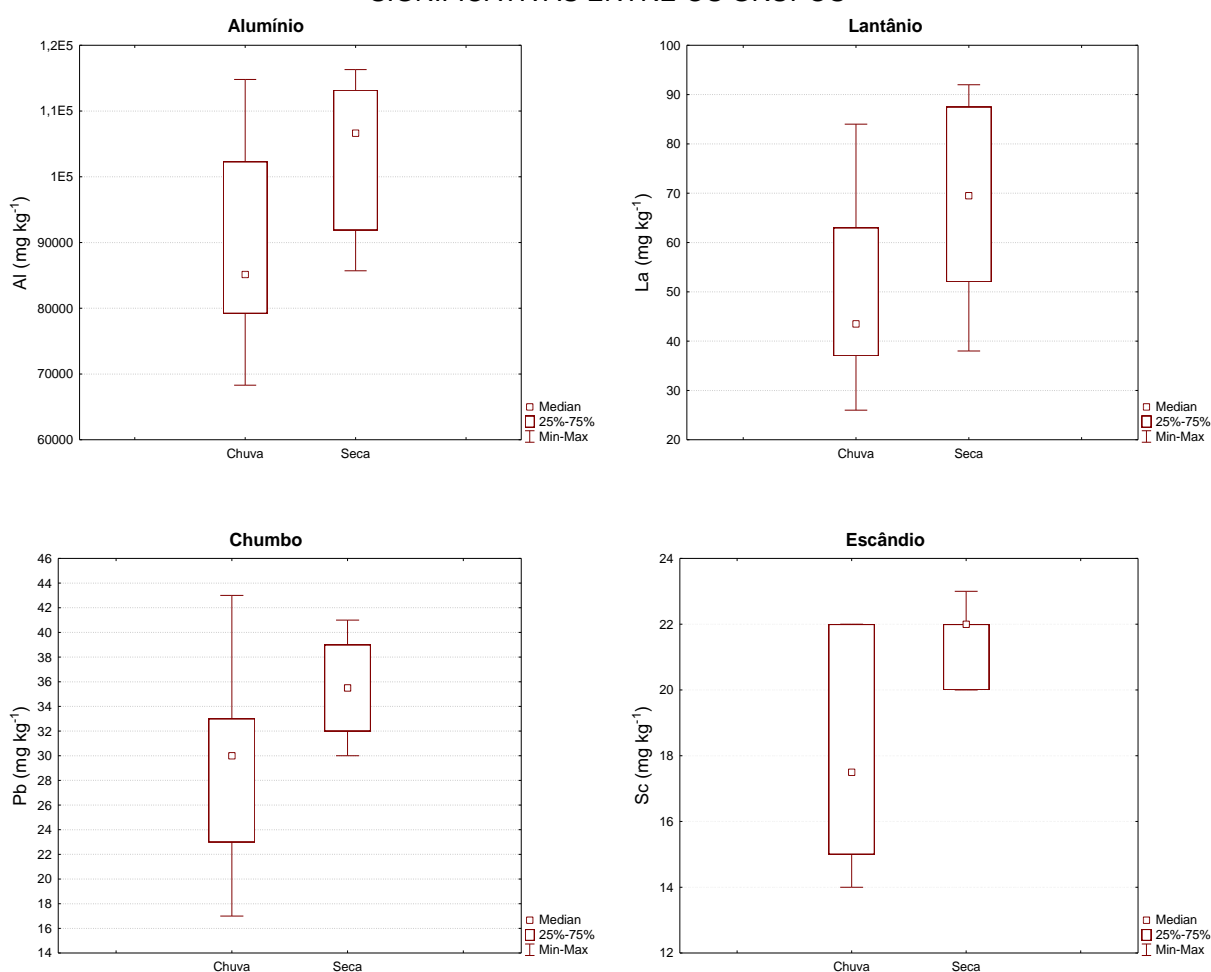
	“PERÍODO SECO” (mg kg <sup>-1</sup> )					“PERÍODO CHUVOSO” (mg kg <sup>-1</sup> )				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Al	103.187	106.650	85.700	116.300	12.169	88.435	85.150	68.300	11.4800	15.079
As	6,0	6,0	5,0	8,0	1,07	6,14	6	5	8	1,1
Ba	636	668	475	721	101	565	558	410	702	97,79
Ca	26.312	20.600	15.500	49.300	13.908	29.235	23.050	14.800	56.300	15.113
Cd	1,1	1,0	0,70	1,5	0,33	1,09	1,05	0,7	1,8	0,33
Co	23,1	23,5	21,00	24,0	1,13	22,29	22	18	25	2,05
Cr	90,0	99,0	58,00	104,0	19,56	96,86	104,5	53	124	26,87
Cu	84,8	82,0	75,00	111,0	11,07	78,79	78,5	64	88	7,28
Fe	58.850	59.850	54.700	61.900	2.699	58.150	59.050	46.900	65.500	5.816
K	15.287	15.150	12.400	18.000	2.105	14.657	14.250	11.900	17.700	1.774
La	68,5	69,5	38,0	92,0	21,02	49,43	43,5	26	84	17,94
Mg	18.712	16.050	12.800	31.200	7.333	20.300	17.400	11.900	34.300	7.841
Mn	912	898	723	1134	175	877	902	607	1.208	174
Na	1.125	1.200	800	1.400	286	1.064	1.100	700	1.400	237
Nb	11,4	12,0	10,0	13,0	1,19	14,14	12	10	24	4,44
Ni	45,5	50,0	28,00	54,0	10,07	46,14	51,5	26	57	11,61
P	1.762	1.710	950	2.530	635	1.454	1.500	800	2.680	528
Pb	35,5	35,5	30,0	41,0	4,04	28,86	30	17	43	7,11
Sc	21,4	22,0	20,00	23,0	1,19	18,07	17,5	14	22	3,1
Sn	6,6	5,5	4,00	14,0	3,29	4,57	4	2	10	2,21
Sr	58,9	56,0	47,00	76,0	11,41	50,64	50,5	36	67	8,11
Th	7,4	8,0	4,00	10,0	2,00	8,5	7,5	3	17	4,03
Ti	5.300	5.350	4.500	6.000	453	5.657	5.350	4.500	7.800	985
V	124,4	123,5	119,0	134,0	5,13	127	127	113	138	6,52
Y	39,6	41,0	27,00	49,0	8,53	32,21	31	20	45	8,23
Zn	183,8	174,5	117,00	268,0	47,29	158	160	105	248	39,56
Zr	116,8	109,5	103,00	144,0	16,46	119	117	102	141	11,27
COT	26.002	28.803	20.234	28.812	3.905	24.108	22.627	18.394	30.808	3.983

\*A – Média, B – Mediana, C – Mínimo, D – Máximo, E – Desvio Padrão.

FONTE: o autor (2017).

A comparação entre os teores dos elementos foi realizada por meio do teste U de Mann-Whitney, aplicado para dois grupos (meses mais secos e meses mais chuvosos), com nível de significância de 5%. Somente os elementos Al, La, Pb e Sc apresentaram  $p < 0,05$  e diferença significativa em seus teores entre os meses secos e chuvosos (Figura 23).

FIGURA 23 – GRÁFICOS BOX-PLOT DOS METAIS QUE APRESENTARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS ENTRE OS GRUPOS



FONTE: o autor (2017).

Al ( $p=0,0289$ ) apresentou média de  $103.187 \text{ mg kg}^{-1}$  no período seco e  $88.435 \text{ mg kg}^{-1}$  no período chuvoso, com maior amplitude de valores no período chuvoso. La ( $p=0,0405$ ) apresentou média de  $68,5 \text{ mg kg}^{-1}$  no período seco e  $49,43 \text{ mg kg}^{-1}$  no período chuvoso, com amplitude de valores ligeiramente superior no período seco. Pb ( $p=0,0283$ ) teve média de  $35,5 \text{ mg kg}^{-1}$  no período seco e  $28,86 \text{ mg kg}^{-1}$  no período chuvoso, com amplitude de valores bastante superior no período chuvoso.

Por fim, Sc ( $p=0,0283$ ), com médias de  $21,4 \text{ mg kg}^{-1}$  no período seco e de  $18,07 \text{ mg kg}^{-1}$  no período chuvoso, também apresentou maior variação de valores no período chuvoso.

Com relação aos demais elementos, que não apresentaram diferença significativa entre as médias nos períodos seco e chuvoso, notou-se que a dispersão dos valores foi maior no período seco para Ba, Cd, Cu, K, Mn, Na, P, Sn, Sr, Y, Zn e Zr; e maior no período chuvoso para COT, As, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Nb, Ni, Th, Ti e V.

Na escala de tempo mensal e sob as condições pluviométricas do período amostral, não foram registradas grandes variações entre os teores médios dos elementos. A tendência entre os elementos cujo teste U de Mann-Whitney acusou diferenças significativas foi de teores médios superiores no período seco e maiores amplitudes de valores no período chuvoso. Para os elementos sem diferenças significativas apontadas pelo mesmo teste, não foi possível identificar um padrão de variação em termos das médias e amplitudes.

### 3.7 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo, foi avaliada a variação espacial da concentração de metais, fósforo e COT nos sedimentos em suspensão de rio sob influência urbana. Dos 28 parâmetros selecionados para análise, 20 apresentam taxas de variação de concentração positivas, sendo as maiores obtidas para Th, Na, P, Nb, Zn, Cr, Sr, Ti, Ni, Sn e Cd. O parâmetro COT também apresentou sensível taxa de variação positiva.

Alguns elementos aparecem mais associados ao aumento de urbanização (Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Na, Nb, P, Sr, Th, Ti e COT) enquanto que outros (La, Pb, Sn, Ba, Co, Mn, Y e Zr), apesar do comportamento crescente ao longo da bacia, demonstram comportamento inconclusivo em relação à influência urbana. Os elementos As, Ca, K e Mg não estão associados ao aumento de urbanização, sendo mais fortemente associados à matriz geológica local. Anomalias de As coincidem com rochas meta-carbonáticas do Grupo Açungui, onde está a Formação Capiru. Altos teores de Ca e Mg também estão associados à litologias da Formação Capiru. Al, Cu, Sc e V, apesar do comportamento decrescente ao longo da bacia, demonstram comportamento inconclusivo em relação à possível origem.

Efeitos de sazonalidade, avaliados na escala mensal, não demonstraram grandes variações entre os teores médios dos elementos. Para os elementos com diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso, foi encontrada tendência de teores médios superiores no período seco e maiores amplitudes de valores no período chuvoso. Para os elementos sem diferenças significativas, não foi possível identificar um padrão de variação em termos das médias e amplitudes. A amostragem integrada no tempo, realizada na escala mensal, integra vários eventos de chuva, vários hidrogramas, o que pode amortecer picos dos teores dos metais, mostrando, por outro lado, teores suavizados.

## Capítulo 4

### 4 ÍNDICES DE ACUMULAÇÃO E ESTIMATIVAS DE TRANSPORTE DE METAIS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO EM BACIA URBANA

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Por meio de índices que relacionam as concentrações medidas com valores de referência, é possível inferir sobre o estado de qualidade dos sedimentos no corpo hídrico em estudo (ABRAHIM & PARKER, 2008).

Este capítulo apresenta a aplicação de dois diferentes índices de acumulação de metais para caracterização da qualidade dos sedimentos em suspensão de um rio sob influência urbana, tomando-se como concentração de base os valores obtidos no ponto amostral mais à montante na bacia (P1).

O capítulo apresenta ainda a estimativa de transporte específico para os metais avaliados, considerando os quatro segmentos de bacia estudados, a área de contribuição de cada um e as condições hidrossedimentológicas da bacia apresentadas no capítulo 2.

#### 4.2 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

O  $I_{geo}$  foi calculado a partir da Equação 2 e apresentou resultados que enquadraram os sedimentos em suspensão do rio Barigui em três classes de qualidade: não contaminados, não contaminados a moderadamente contaminados e moderadamente contaminados (Tabela 28). A análise isolada por elemento atesta que os sedimentos podem ser considerados não contaminados por Al, As, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Sc, V e Zr; não contaminados a moderadamente contaminados por Ba, Cd, Cr, La, Na, Ni, P, Sn, Sr, Ti, Y, Zn e COT. Os teores de

Nb e Th atingiram a classe “moderadamente contaminados” em P4, sugerindo alguma relação com a alta industrialização existente na porção sul da bacia.

TABELA 28 - ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO E CLASSES DE QUALIDADE

ELEMENTO QUÍMICO	$I_{geo}$			CLASSES DE PIOR QUALIDADE ENCONTRADA (MÜELLER, 1979)	
	P2	P3	P4	$I_{GEO}$	QUALIDADE
Al	-0,3	-0,3	-0,8	<0	NC
As	-0,9	-1,2	-1,2	<0	NC
Ba	-0,2	0,0	-0,3	0-1	NC a MC
Ca	-1,6	-2,2	-2,7	<0	NC
Cd	-0,6	0,2	0,2	0-1	NC a MC
Co	-0,4	-0,4	-0,6	<0	NC
Cr	0,3	0,3	0,6	0-1	NC a MC
Cu	-0,5	-0,6	-0,7	<0	NC
Fe	-0,5	-0,4	-0,4	<0	NC
K	-0,6	-0,9	-1,2	<0	NC
La	0,1	0,4	0,1	0-1	NC a MC
Mg	-1,3	-1,8	-2,4	<0	NC
Mn	-1,0	-0,8	-0,5	<0	NC
Na	-0,1	0,2	1,0	0-1	NC a MC
Nb	-0,3	-0,2	1,2	1-2	MC
Ni	0,3	0,2	0,4	0-1	NC a MC
P	0,1	0,7	0,9	0-1	NC a MC
Pb	-0,5	-0,3	-0,3	<0	NC
Sc	-0,4	-0,4	-1,0	<0	NC
Sn	-0,6	0,0	0,6	0-1	NC a MC
Sr	-0,6	-0,3	0,4	0-1	NC a MC
Th	-0,1	0,3	1,8	1-2	MC
Ti	-0,5	-0,3	0,5	0-1	NC a MC
V	-0,5	-0,6	-0,6	<0	NC
Y	-0,1	0,1	-0,4	0-1	NC a MC
Zn	-0,3	0,3	1,0	0-1	NC a MC
Zr	-0,9	-0,9	-0,5	<0	NC
COT	-0,5	-0,2	0,9	0-1	NC a MC

Nota: NC – não contaminado e MC – moderadamente contaminado.

FONTE: o autor (2016).

Em ordem decrescente de  $I_{geo}$ , excluindo os elementos da classe não contaminados, tem-se: Th>Nb>Zn=Na>P=COT>Cr=Sn>Ti>La=Ni=Sr>Cd>Y>Ba. Nota-se que os maiores valores de  $I_{geo}$  para esses elementos estão concentrados em P4 (exceto para Ba, La e Y), revelando acumulação na região urbano-industrial da bacia (região PC).

Mortatti & Probst (2010) calcularam índices de geoacumulação para os sedimentos em suspensão do rio Piracicaba, sendo valores de <0 a 3 encontrados para Cr (0-2), Cu (<0-1), Co (0-2), Ni (<0-2), Zn (0-3) e Pb (<0 a 1), com tendência de aumento para jusante e destaque para o Zn.

O  $I_{geo}$  pode ser calculado também com o objetivo de verificar as maiores variações dos elementos químicos entre regiões da bacia hidrográfica. Calcula-se o índice para a região de interesse considerando-se a mediana da região imediatamente à montante como concentração de base ( $C_b$ ) na equação 2.

Esse cálculo mostrou que entre as duas primeiras regiões da bacia (AT e PT), os elementos Cr, La, Ni e P apresentaram as maiores variações em termos de geoacumulação. Entre PT e PB, o maior gradiente foi encontrado para Cd. E entre as duas últimas regiões (PB e PC), as maiores variações foram registradas para Na, Nb, Sr, Th, Ti, Zn e COT (Tabela 29).

TABELA 29 - ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO  $\geq 0$  POR REGIÕES DA BACIA

ELEMENTO QUÍMICO	$I_{geo}$ por região da bacia		
	P2/P1*	P3/P2*	P4/P3*
Cd	-	0,2	-
Cr	0,3	-	-
La	0,1	-	-
Na	-	-	0,2
Nb	-	-	0,8
Ni	0,3	-	-
P	0,1	0,0	-
Sn	-	0,0	-
Sr	-	-	0,1
Th	-	-	1,0
Ti	-	-	0,2
Zn	-	0,0	0,2
COT	-	-	0,5

\* $I_{geo}$  calculado entre P2 e P1, entre P3 e P2 e entre P4 e P3.

FONTE: o autor (2016).

A abordagem utilizada no cálculo do  $I_{geo}$  (e também utilizada no cálculo do fator de enriquecimento apresentado adiante) utiliza VRs obtidos no ponto amostral mais à montante na bacia de estudo. Esta abordagem difere daquela apresentada no capítulo 3 (Figura 22 e Tabela 26) e mostra resultados, em geral, mais brandos



quanto ao grau de poluição dos sedimentos medido por classes de qualidade. De forma prática, a abordagem do presente capítulo remete ao desenho de uma linha horizontal exatamente na média obtida em AT nos gráficos da Figura 22. Assim, o VR obtido na bacia do rio Barigui (em P1) está num patamar mais elevado do que os valores de MINEROPAR (2005) para Ba, Ca, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Sn, Y e Zn, e mais baixo para Al, As, Cr, Fe, La, Na, Nb, Pb, Sr, Th, Ti, Zr e COT. Para Sc e V os patamares são bastante semelhantes. Pode-se afirmar que o uso de VRs obtidos em P1, ao ser o VR mais local possível, “corrige” um superdimensionamento da geoacumulação para os elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Sn, Y e Zn e um subdimensionamento da geocumulação para Al, As, Cr, Fe, La, Na, Nb, Pb, Sr, Th, Ti, Zr e COT.

Isso reforça a necessidade de se aprimorar a obtenção de valores de referência a nível local, por meio de amostras de base locais (BURTON JR., 2002).

#### 4.3 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento (FE) pode ser calculado usando várias espécies metálicas como normalizadores de acordo com a Equação 3 (ABRAHIM & PARKER, 2008). Deve-se utilizar como normalizador o elemento cujos teores não apresentem grandes variações ao longo da área em estudo. Assim, foi escolhido o Sc como normalizador devido a sua menor variabilidade ao longo dos pontos amostrais (Tabela 22).

Os valores dos  $FE_{Sc}$  são apresentados na Tabela 30. Pode-se notar maiores valores do índice para Th, P, Na, Zn, Nb, Cr, COT e Ni, e menores para K, As, Mg e Ca, considerando as três estações amostrais onde foi possível calcular o índice (P2, P3 e P4).

TABELA 30 - FATORES DE ENRIQUECIMENTO NORMALIZADOS POR ESCÂNDIO

ELEMENTO QUÍMICO	FE <sub>Sc</sub>		
	P2	P3	P4
Al	1,12	1,17	1,19
As	0,71	0,68	0,98
Ba	1,31	1,34	1,60
Ca	0,47	0,32	0,30
Cd	0,89	1,66	2,28
Co	1,06	1,01	1,30
Cr	1,62	1,62	2,89
Cu	0,99	0,99	1,24
Fe	1,07	1,04	1,38
K	0,94	0,80	0,86
La	1,45	1,94	2,07
Mg	0,58	0,41	0,37
Mn	0,75	0,88	1,34
Na	1,22	1,55	4,23
Nb	1,06	1,15	4,42
Ni	1,62	1,53	2,51
P	1,62	2,17	3,99
Pb	0,98	1,15	1,85
Sc	-	-	-
Sn	0,91	1,33	2,74
Sr	0,91	1,20	2,57
Th	1,24	1,77	7,02
Ti	0,99	1,11	2,84
V	0,98	0,93	1,28
Y	1,30	1,48	1,44
Zn	1,20	1,70	4,05
Zr	0,71	0,74	1,41
COT	1,10	1,20	3,50

FONTE: o autor (2016).

Na estação P2, os maiores índices foram registrados para Ni, Cr, P, La, enquanto os menores foram para As, Zr, Mg e Ca. Em P3, P, La, Th e Zn registraram os maiores fatores de enriquecimento, enquanto Zr, As, Mg e Ca registraram os menores. Por fim em P4, a lista com os maiores FE<sub>Sc</sub> conta com Th, Nb, Na, Zn, P e COT, e os menores foram registrados para os mesmos elementos de P3. Os teores naturais de As, Ca e Mg são mais elevados na região norte da bacia (MINEROPAR, 2001), decaindo ao longo da bacia e produzindo menores valores para o FE<sub>Sc</sub>.

De acordo com Feng *et al.* (2004),  $0,5 \leq FE \leq 1,5$  é indicativo da presença do metal por contribuição do solo e  $FE > 1,5$  é indicativo de contribuição por fontes humanas. Por este critério, Al, As, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Y e Zr não apresentam enriquecimento por atividades antrópicas na bacia, enquanto que  $Th > P > Na > Zn > Nb > Cr > COT > Ni > La > Sn > Ti > Cd > Sr > Ba > Pb$  apresentaram, nessa ordem decrescente, contribuições por fonte humanas.

#### 4.4 TRANSPORTE ESPECÍFICO DE METAIS

Outra forma de analisar a produção de sedimentos em suspensão em uma bacia é a partir do cálculo de fluxos específicos de transporte, que consideram não somente os teores obtidos em amostras coletadas ao longo da bacia, mas também integram informações hidrossedimentológicas, tais como concentração de sólidos suspensos, vazões líquidas, vazões sólidas e a área de drenagem (MORTATTI & PROBST, 2010; RADAKOVITCH *et al.*, 2008).

Foram calculados os transportes específicos para cada elemento químico analisado em cada uma das quatro estações amostrais (Tabela 31). Foram considerados os teores médios obtidos para cada elemento, as concentrações de sólidos suspensos médias que constam no Capítulo 2, as vazões líquidas médias em cada estação amostral e as áreas de drenagem à montante de cada estação amostral. Foram calculadas produções de sedimentos anuais médias de 31,87; 47,90; 39,91 e 76,72 t km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> em P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

O valor de P1 é bastante similar ao obtido por Nelson & Booth (2002) para áreas urbanas de moderada densidade (32,2 t km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). Enquanto que os valores de P2 e P3 aparecem um pouco superiores àqueles da Tabela 2 para áreas urbanas de alta densidade (35,0 t km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). O valor de P4 apresenta-se bastante superior aos demais, comparável à produção de sedimentos de áreas urbanas comerciais (80,5 t km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). De modo geral, os valores calculados nos pontos amostrais são da ordem de grandeza daqueles apresentados por Nelson & Booth (2002).

Os resultados da Tabela 31 fornecem uma estimativa da massa de cada elemento químico produzida anualmente por km<sup>2</sup> da bacia, que é transportada sorvida aos sedimentos em suspensão.

TABELA 31 - TRANSPORTE ESPECÍFICO DE METAIS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO AO LONGO DO RIO BARIGUI

ELEMENTO QUÍMICO	TRANSPORTE ESPECÍFICO DE METAIS (kg km <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )			
	P1	P2	P3	P4
Al	2.572	4.571	4.040	5.766
As	0,2	0,3	0,2	0,4
Ba	14,7	29,3	26,5	45,9
Ca	1.599	1.136	676	864
Cd	0,0	0,0	0,1	0,1
Co	0,6	1,1	0,9	1,6
Cr	1,8	5,1	4,3	9,6
Cu	2,6	3,9	3,2	5,5
Fe	1.665	2.866	2.450	5.656
K	506	763	535	790
La	1,1	2,5	2,9	4,5
Mg	985	865	540	664
Mn	32,1	40,3	34,0	117
Na	25,0	50,0	52,8	189
Nb	0,3	0,7	0,6	2,4
Ni	0,9	2,5	2,1	4,3
P	28,8	70,5	83,1	205
Pb	0,9	1,4	1,4	2,9
Sc	0,6	0,9	0,8	1,1
Sn	0,1	0,2	0,3	0,6
Sr	1,5	2,3	2,5	7,4
Th	0,2	0,4	0,4	2,0
Ti	154	26	235	744
V	3,9	6,2	5,0	9,0
Y	0,8	1,7	1,7	2,3
Zn	4,2	7,2	8,2	26,8
Zr	4,3	5,4	4,5	11,1

FONTE: o autor (2016).

De maneira geral, o aumento da descarga sólida de sedimentos em suspensão de P1 a P4, refletiu em manutenção da tendência de aumento do transporte específico ao longo da bacia para aqueles elementos que já apresentavam essa tendência em função dos seus teores. Destaque de aumento para Th, Na, P, Nb, Zn, Ni, Sr e Cr.

Entre P2 e P3 há de se considerar a existência do lago do Parque Barigui, que gera efeitos de retenção de sedimentos e, por conseguinte, afeta os resultados da Tabela 31.

Para os elementos que apresentaram diminuição em seus teores cabe destaque para Ca e Mg, que mesmo com o aumento da descarga sólida ao longo da bacia, apresentaram diminuições entre P1 e P4 (Ca: de 1.599 para 864 kg km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> e Mg: de 985 para 664 kg km<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>).

Para melhor interpretar os valores obtidos, faz-se fundamental a comparação com outros estudos que calcularam fluxos específicos de metais em sedimentos em suspensão. Apesar de diferentes substratos geológicos, usos do solo e métodos de ataque e extração dos metais, que podem alterar bastante os resultados do transporte específico, a comparação aqui feita diz respeito apenas à ordem de grandeza do transporte de cada metal nas bacias.

Mortatti & Probst (2010), em estudo realizado no rio Piracicaba, estado de São Paulo, calcularam transportes específicos de seis metais (Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn). Em geral, os valores do rio Piracicaba tomados na foz deste corpo hídrico, possuem valores superiores aos estimados para o rio Barigui. A comparação com transportes específicos de outros rios é apresentada na Tabela 32.

TABELA 32 - COMPARATIVO ENTRE TRANSPORTES ESPECÍFICOS DE DIVERSOS RIOS

METAL	RÓDANO (EUROPA)	MISSISSIPI (EUA)	(kg km <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> ) ST. LAWRENCE (CANADÁ)	PIRACICABA (BRASIL)	BARIGUI (BRASIL)*
Cd	0,05	0,4	0,01	-	0,1
Cr	7,1	22,0	-	33,3	9,6
Co	1,1	-	0,1	4,8	1,6
Cu	3,3	13,0	0,6	18,7	5,5
Fe	-	12.900	340	-	5.656
Mn	-	364,0	8,8	-	117,5
Ni	3,9	16,0	0,3	20,0	4,3
Pb	13,0	-	-	9,5	2,9
Zn	13,1	54	2,3	79,9	26,8

\*Resultados obtidos na estação amostral P4, com contribuição de toda a bacia.

FONTE: o autor (2016).

Comparando com outras pesquisas semelhantes, o rio Barigui apresentou fluxos de transporte superiores ao rio St. Lawrence para todos os elementos comparados (ZHANG & LIU, 2002), inferiores ao rio Mississipi e superiores ao rio Ródano, exceto para Pb (RADAKOVITCH *et al.*, 2008).

#### 4.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Este capítulo apresentou a aplicação de dois índices de acumulação de metais nos sedimentos em suspensão de corpo hídrico urbano. Ambos os índices apresentam-se de fácil aplicação desde que sejam utilizados valores de referência locais, obtidos para a mesma fração granulométrica e a partir da mesma técnica analítica.

O  $I_{geo}$  mostrou sedimentos que atingiram no máximo uma contaminação moderada e, pelo comportamento individual de cada metal em cada estação amostral, obteve-se a seguinte sequência decrescente para o índice:  $Th > Nb > Zn = Na > P > Cr = Sn > Ti > La = Ni = Sr > Cd > Y > Ba$ . Os maiores valores para esses elementos predominam em P4, revelando acumulação na região urbano-industrial da bacia.

De acordo com o  $FE_{Sc}$ , Th, P, Na, Zn, Nb, Cr, COT e Ni apresentaram os mais altos valores de enriquecimento ao longo dos pontos amostrais da bacia. Os metais Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, V, Y, Zr e o semimetal As não apresentam enriquecimento por atividades antrópicas na bacia.

Com relação aos fluxos de transporte específico, a bacia em estudo apresentou, em geral, valores da mesma ordem de grandeza que outras pesquisas semelhantes. Os elementos com maiores incrementos de transporte específico entre P1 e P4 foram Th, Na, P, Nb, Zn, Ni, Sr e Cr. A análise integrada dos fluxos de transporte específico com os índices de geoacumulação e de enriquecimento, permite inferir contribuição antrópica urbano-industrial por Th, Na, P, Zn, Ni, Nb e Cr.

Foram calculadas produções anuais de sedimentos por unidade de área compatíveis com outros valores citados para áreas urbanas de moderada, alta densidade, e áreas urbanas comerciais.

## Capítulo 5

### 5 IDENTIFICAÇÃO DE REGIÕES PRODUTORAS DE SEDIMENTOS PELO MÉTODO DE FINGERPRINTING

#### 5.1 INTRODUÇÃO

A poluição causada pelo afluxo de material sólido nos ecossistemas aquáticos tem despertado nas últimas décadas a preocupação com a identificação das fontes de sedimentos fluviais (TAYLOR & OWENS 2009; WALLING 2005). Essa identificação de fontes tem sido feita em diversas pesquisas pelo método de *fingerprinting* de sedimentos (FOX & MARTIN, 2014; PALAZÓN *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2015).

A grande maioria dos estudos de identificação de fontes pelo método de *fingerprinting* foi realizada em ambientes rurais, sendo ainda poucos os estudos que visam à identificação de fontes de sedimentos fluviais em ambientes urbanos. O grande número e o caráter difuso das fontes, além dos complexos processos de mistura, são apontados como fatores que dificultam a aplicação do método em áreas urbanas (DAVIS & FOX, 2009; POLETO *et al.*, 2009).

Esse grande número de possíveis fontes de sedimentos no ambiente urbano pode tornar complexa e onerosa a aplicação do método “tradicional” de *fingerprinting*, sendo possível adaptar a técnica dividindo a área de estudo em regiões, para que seja estimada a contribuição relativa de cada região. Assim, o método pode estimar o quanto cada região urbana contribui para a carga de sedimentos encontrada numa seção da bacia, e não o quanto cada fonte, especificamente, contribui.

Alguns estudos de *fingerprinting* dividiram a bacia em regiões, em função do uso do solo, da geologia ou em sub-bacias hidrográficas (DE MIGUEL *et al.*, 2005; FRANZ *et al.*, 2014; VALE *et al.*, 2016). Essa segmentação da bacia aumenta as

chances de êxito do método em bacias hidrográficas médias e grandes, e cria uma nova ferramenta para a gestão de recursos hídricos ao identificar regiões que mais produzem sedimentos.

A técnica de segmentação da bacia em regiões foi utilizada neste capítulo sendo realizadas quatro diferentes análises: i) estimativa da contribuição das formações geológicas ocorrentes na primeira metade da bacia; ii) estimativa da contribuição de regiões com diferentes percentuais de urbanização na metade superior da bacia; iii) estimativa da contribuição das regiões denominadas AT e PT na região PB e os efeitos de sazonalidade; e iv) estimativa da contribuição das regiões denominadas AT, PT e PB na região PC, ou seja, uma análise considerando, praticamente, toda a bacia do rio Barigui.

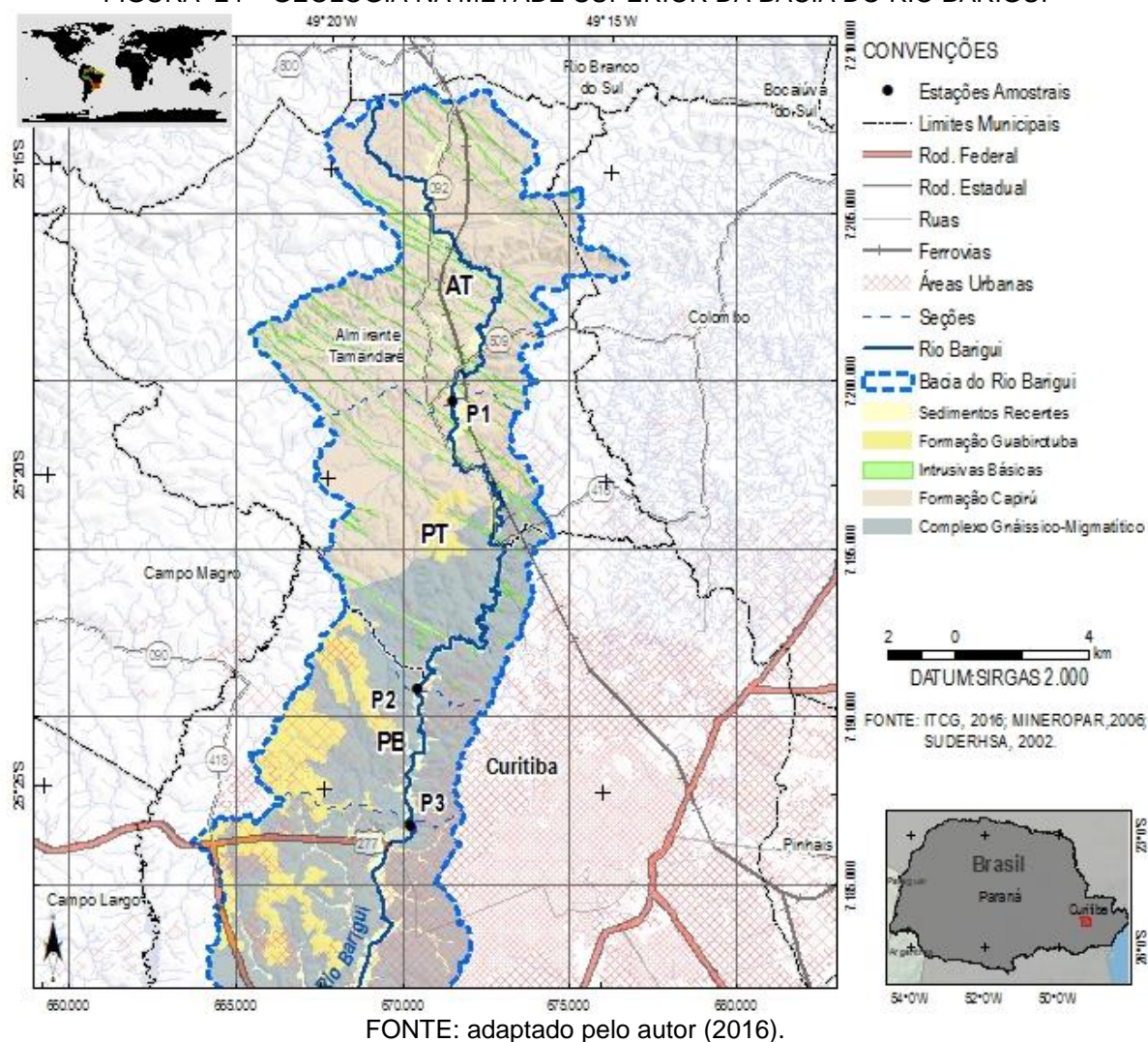
## 5.2 METADE SUPERIOR DA BACIA E A GEOLOGIA

A primeira análise que se pode fazer com os dados geoquímicos obtidos ao longo da bacia diz respeito à comparação entre os maiores compartimentos geológicos existentes na bacia: Formação Capiuru, Complexo Gnáissico-Migmatítico e Formação Guabirotuba. Essa comparação só foi possível de ser realizada na metade superior da bacia do rio Barigui, com dados do Projeto Curitiba (CPRM, 1999), que foram disponibilizados pela MINEROPAR – Serviço Geológico do Paraná e CPRM – Serviço Geológico do Brasil (Anexo A).

Portanto, apresenta-se neste item, o uso da técnica de *fingerprinting* de sedimentos para estimar a contribuição relativa dos compartimentos geológicos Formação Capiuru, Complexo Gnáissico-Migmatítico e Formação Guabirotuba na produção de sedimentos fluviais na metade superior da bacia do rio Barigui (Figura 24).



FIGURA 24 – GEOLOGIA NA METADE SUPERIOR DA BACIA DO RIO BARIGUI



### 5.2.1 Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores

O teste H de Kruskal-Wallis (Eq. 4) revelou que de 26 elementos químicos analisados pelo Projeto Curitiba (CPRM, 1999), 15 possuem capacidade de serem usados como traçadores para distinguir entre os compartimentos geológicos. Os resultados do teste H são apresentados na Tabela 33.

TABELA 33 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE COMPARTIMENTOS GEOLÓGICOS

TRAÇADOR	H	<i>p</i>	TRAÇADOR	H	<i>p</i>
Al*	10,1916	0,0061	Na*	7,8840	0,0194
As	0,6153	0,7351	Ni*	9,5890	0,0083
Ba*	11,8585	0,0027	P*	9,9743	0,0068
Ca	4,7480	0,0931	Pb*	6,6648	0,0357
Cd	0,0000	1,0000	Sc	4,0995	0,1288
Co	2,2308	0,3278	Sr*	12,163	0,0023
Cr*	10,2282	0,006	Ti	0,0000	1,0000
Cu	3,3231	0,1898	V*	10,8810	0,0043
Fe*	11,8863	0,0026	Y*	6,1332	0,0466
K*	12,8909	0,0016	Zn	5,7281	0,0570
La*	10,4202	0,0055	Nb*	8,0642	0,0177
Mg	1,4556	0,483	Zr*	14,2129	0,0008
Mn	0,2059	0,9021	Sn	0,7138	0,6998

\*Traçadores considerados com capacidade discriminante.

FONTE: o autor (2016).

Os traçadores que apresentaram valor de  $H_{\text{calculado}} > H_{\text{crítico}}$  e valor de  $p < \text{nível de significância}$  foram considerados com capacidade discriminante. Para o presente caso,  $H_{\text{crítico}} = 5,99$  e o nível de significância adotado foi de 5%. Foram considerados sem capacidade discriminante As, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Sc, Ti, Zn e Sn, e com capacidade discriminante Al, Ba, Cr, Fe, K, La, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Y, Nb, Zr.

### 5.2.2 Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores

Procedeu-se à seleção do melhor conjunto de traçadores dentre aqueles que foram considerados aptos no teste H. Isso foi feito por meio da minimização de Wilk's Lambda (Eq. 5).

A Tabela 34 apresenta os resultados deste teste, exibindo os valores de Wilk's Lambda após a respectiva variável ter entrado na análise (segunda coluna). Essa etapa selecionou nove traçadores para a formação do melhor conjunto (K, Na, Zr, Sr, P, Ba, Nb e Cr).

TABELA 34 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES

TRAÇADOR	WILKS' LAMBDA ( $\Lambda$ )	LAMBDA PARCIAL	$p$	AMOSTRAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE (%)
K	0,060945	0,19965	0,000142	85,71
Na	0,040056	0,303763	0,001425	85,71
Zr	0,034024	0,357616	0,003498	80,95
Sr	0,028493	0,427036	0,00928	95,24
P	0,021481	0,566443	0,043889	95,24
Ba	0,020833	0,584051	0,051937	100,00
Nb	0,020241	0,601125	0,060856	100,00
Cr	0,02004	0,607164	0,064296	100,00

FONTE: o autor (2016).

As variáveis que apresentaram os menores valores de lambda parcial foram, nesta ordem, K, Na, Zr, Sr, P, Ba, Nb e Cr. K e Na são os traçadores com melhor poder discriminante entre os selecionados, capazes de classificar, sozinhos, 85,71% das amostras corretamente.

### 5.2.3 Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes

Considerando o grupo de elementos químicos K, Na, Zr, Sr, P, Ba, Nb e Cr, foi utilizado o cálculo da Distância de Mahalanobis no intuito de se verificar a capacidade de diferenciação entre os compartimentos geológicos. Quanto maior a distância entre os centroides das fontes (compartimentos geológicos), melhor será a capacidade de diferenciação.

A Tabela 35 demonstra que, relacionando-se os sedimentos oriundos da Formação Guabirota com a Formação Capiru e Formação Guabirota com o Complexo Gnáissico-Migmatítico, encontram-se distâncias maiores entre si do que relacionando-se a Formação Capiru com o Complexo Gnáissico-Migmatítico. A menor distância entre estas duas últimas formações não significa que estes grupos de amostras são iguais, mas sim, que são menos diferentes entre si. Pode-se concluir que a Formação Guabirota é “mais diferente” das demais formações geológicas consideradas como fontes.

TABELA 35 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES

FONTES	FORMAÇÃO CAPIRU	COMPLEXO GNÁISSICO-MIGMATÍTICO
Complexo Gnáissico-Migmatítico	32,57311	-
Formação Guabirotuba	77,34496	77,21336

FONTE: o autor (2016).

Analisando as amostras e os grupos (Tabela 36), nota-se que, por exemplo, amostra da microbacia 128, pertencente ao grupo Formação Capi ru, possui distância do centroide em relação a esse grupo de 2,5813, valor menor que a distância em relação aos centroides dos outros grupos (41,65916 e 79,8885). Portanto, esta amostra está corretamente classificada como pertencente ao grupo Formação Capi ru.

TABELA 36 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS

MICRO-BACIA	GRUPO	FORMAÇÃO CAPIRU	COMPLEXO GNÁISSICO-MIGMATÍTICO	FORMAÇÃO GUABIROTUBA
128	Formação Capi ru	2,5813	41,65916	70,8885
129		3,7582	51,02736	106,7501
102		6,5279	56,97755	117,5089
101		1,4577	39,89228	73,9309
100		8,7065	20,55320	88,2382
103		8,0798	33,65075	53,6435
78		5,2131	36,71145	67,8817
104		2,5120	28,05022	58,6702
59		9,9737	39,37708	88,7011
77		4,9015	47,10747	64,7478
76		7,0618	40,79550	100,6907
61		5,6666	44,51259	96,2083
62		6,3050	15,88076	90,3700
402	Complexo Gnáissico-Migmatítico	47,9859	13,34191	98,8996
44		25,2960	9,66083	72,0570
403		44,8785	6,31389	98,7720
395		36,1273	6,26381	65,7689
382		46,9490	2,79078	88,9405
397	Formação Guabirotuba	101,6617	96,11433	10,8361
381		99,1078	98,62242	11,6428
60		64,1492	69,78700	10,4048

FONTE: o autor (2016).

Todas as amostras foram corretamente classificadas dentro dos respectivos grupos.

#### 5.2.4 Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte

A estimativa da contribuição relativa de cada fonte (Formação Capiuru, Complexo Gnáissico-Migmatítico e Formação Guabirotuba) foi calculada na microbacia 382 (microbacia mais à jusante na metade superior da bacia, aproximadamente onde fica a estação amostral P3, Figura 16). Ou seja, estimou-se o quanto cada compartimento geológico contribui para a carga de sedimentos na metade superior da bacia do rio Barigui (Tabela 37).

TABELA 37 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO			
FORMAÇÃO CAPIRU	COMPLEXO GNÁISSICO- MIGMATÍTICO	FORMAÇÃO GUABIROTUBA	ERM
0,00 %	43,35 %	56,65 %	1,58 %

FONTE: o autor (2016).

Com um erro relativo médio inferior a 2,0%, nota-se que a formação Guabirotuba é a formação geológica que mais contribui para a carga de sedimentos fluviais na metade superior da bacia em estudo, com 56,50% da carga. O Complexo Gnáissico-Migmatítico é responsável por 43,50% da carga e a Formação Capiuru, que ocupa toda a região das nascentes e é a mais representativa em termos de área, contribui com 0,00%.

É provável que a maior cobertura vegetal existente na região das nascentes do rio Barigui, que gera uma menor perda de solo por processos de dinâmica superficial, explique a contribuição nula da Formação Capiuru na seção que delimita a metade superior da bacia. Outro aspecto importante a se observar, é que a Formação Capiuru é a que fica mais distante da seção que delimita a metade superior da bacia, sendo que isso contribui para que seus sedimentos sejam retidos durante o curso do rio.

Os elementos considerados os melhores traçadores (K, Na, Zr, Sr, P, Ba, Nb e Cr) apresentam distribuição bastante desigual na bacia segundo MINEROPAR (2001), o que é ideal para discriminar entre fontes. Foram encontradas por esta instituição anomalias (picos) de Na nas cabeceiras da bacia (região AT), e

anomalias dos demais elementos concentradas nas regiões central e sul da bacia, justamente as regiões mais urbanizadas.

### 5.3 METADE SUPERIOR DA BACIA E OS DIFERENTES NÍVEIS DE URBANIZAÇÃO

Outra análise realizada com os dados geoquímicos obtidos ao longo da metade superior da bacia diz respeito à comparação entre os três níveis de urbanização encontrados nos segmentos de bacia delimitados por P1, P2 e P3 na metade superior da bacia (vide item 2.2). Essa comparação também foi realizada com dados do Projeto Curitiba (CPRM, 1999), que foram disponibilizados pela MINEROPAR – Serviço Geológico do Paraná e CPRM – Serviço Geológico do Brasil (Anexo A).

#### 5.3.1 Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores

O teste H de Kruskal-Wallis revelou que de 26 elementos químicos analisados, 12 possuem capacidade de serem usados como traçadores para distinguir entre os níveis de urbanização que ocorrem nos segmentos de bacia delimitados pelas estações amostrais. Os resultados do teste H são apresentados na Tabela 38.

TABELA 38 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE NÍVEIS DE URBANIZAÇÃO NA BACIA

TRAÇADOR	H	<i>p</i>	TRAÇADOR	H	<i>p</i>
Al*	9,402307	0,0091	Na*	8,469869	0,0145
As	0,818182	0,6643	Ni	4,064026	0,1311
Ba*	8,096104	0,0175	P*	13,85722	0,001
Ca	2,636723	0,2676	Pb*	6,899993	0,0317
Cd	0,0000	1,0000	Sc	5,060728	0,0796
Co	1,22669	0,5415	Sr*	10,77668	0,0046
Cr*	10,37153	0,0056	Ti	0,0000	1,0000
Cu	5,005096	0,0819	V*	7,907392	0,0192
Fe*	11,24684	0,0036	Y	5,079984	0,0789
K*	14,22037	0,0008	Zn	5,673512	0,0586
La	2,402029	0,3009	Nb	5,797553	0,0551
Mg	0,769564	0,6806	Zr*	11,01385	0,0041
Mn	0,498383	0,7794	Sn*	6,48681	0,039

\*Traçadores considerados com capacidade discriminante.

FONTE: o autor (2016).

Os traçadores que apresentaram valor de  $H_{\text{calculado}} > H_{\text{crítico}}$  e valor de  $p < \text{nível de significância}$  foram considerados com capacidade discriminante. Para o presente caso,  $H_{\text{crítico}} = 5,99$  e o nível de significância adotado foi de 5%. Foram considerados sem capacidade discriminante As, Ca, Cd, Co, Cu, La, Mg, Mn, Ni, Sc, Ti, Y, Zn e Nb, e com capacidade discriminante os demais elementos.

### 5.3.2 Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores

A próxima etapa consistiu em selecionar o melhor conjunto de traçadores dentre aqueles que foram considerados aptos no teste H. Isso foi feito por meio da minimização de Wilk's Lambda, estatística padrão usada para avaliar a significância estatística do poder discriminatório do conjunto de traçadores.

A Tabela 39 apresenta os resultados deste teste, exibindo os valores de Wilk's Lambda após a respectiva variável ter entrado na análise (segunda coluna). Essa etapa selecionou oito traçadores para a formação do melhor conjunto (Sr, K, Al, Sn, Pb, P, Zr e Cr).

TABELA 39 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES

TRAÇADOR	WILKS' LAMBDA ( $\Lambda$ )	LAMBDA PARCIAL	$p$	AMOSTRAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE (%)
Sr	0,019357	0,127665	0,000034	70,00
K	0,015761	0,156792	0,000095	90,00
Al	0,012966	0,190596	0,000252	95,00
Sn	0,007609	0,324778	0,003614	100,00
Pb	0,007153	0,345469	0,004921	100,00
P	0,005628	0,439088	0,016321	100,00
Zr	0,003918	0,63068	0,099781	100,00
Cr	0,003318	0,744765	0,229137	100,00

FONTE: o autor (2016).

As variáveis que apresentaram os menores valores de lambda parcial foram, nesta ordem, Sr, K, Al, Sn, Pb, P, Zr e Cr. Pode-se dizer que o Sr é o traçador com melhor poder discriminante entre os selecionados, capaz de classificar, sozinho, 70,00% das amostras corretamente.

### 5.3.3 Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes

Considerando o grupo de elementos químicos Sr, K, Al, Sn, Pb, P, Zr e Cr, foi utilizado o cálculo da Distância de Mahalanobis no intuito de se verificar a capacidade de diferenciação entre as três fontes. Quanto maior a distância entre os centroides das fontes, melhor será a capacidade de diferenciação.

A Tabela 40 demonstra que, relacionando-se os sedimentos da região PB com AT e PB com PT, encontram-se distâncias menores entre si do que relacionando-se AT com PT. As menores distâncias entre PB-AT e PB-PT não significa que estes grupos de amostras são iguais, mas sim, que são menos diferentes entre si. Pode-se concluir que a relação entre AT e PT é a mais diferente se comparada às demais relações possíveis, sendo isso possivelmente atribuído à transição entre as formações geológicas Formação Capiru e Complexo Gnáissico-Migmatítico que existe entre AT e PT (Apêndices C e E).

TABELA 40 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES

FONTES	AT	PT
PT	0,000181	-
PB	0,000001	0,000004

FONTE: o autor (2016).

Analisando as amostras e os grupos (Tabela 41), para a amostra ser corretamente classificada, a distância de Mahalanobis entre esta amostra e o grupo à qual pertence deve ser menor que as distâncias desta amostra em relação aos demais grupos (MAIER, 2013). Por exemplo, a amostra da microbacia 128, pertencente ao grupo Formação Capiru, possui distância do centroide em relação a esse grupo de 2,5813, valor menor que a distância em relação aos centroides dos outros grupos (41,65916 e 79,8885). Portanto, esta amostra está corretamente classificada como pertencente ao grupo Formação Capiru.



TABELA 41 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS

MICRO-BACIA	GRUPO	AT	PT	PB
128	AT	6,3027	71,7353	246,578
129		3,5953	37,7291	243,6721
102		2,2129	52,93	257,6202
101		1,5432	60,8083	314,5931
100		2,6877	48,8374	305,9249
103		5,8069	25,1111	256,0998
78		2,9594	40,2144	254,6021
104		2,0635	55,9366	310,3628
59		15,3741	67,2179	292,2748
77		1,9417	61,6717	318,2893
76		2,1441	54,8903	315,2712
61	PT	60,1805	6,9353	235,2637
62		23,0016	6,8857	254,9388
402		68,6672	14,0935	213,7841
44		73,1905	6,7365	266,2276
403		67,9529	12,757	204,4538
60		51,8182	8,0664	179,3465
395	PB	304,9138	242,1484	11,2909
397		268,5465	205,9486	11,3314
381		297,34	235,067	11,2717

FONTE: o autor (2016).

Novamente, todas as amostras foram corretamente classificadas dentro dos respectivos grupos.

#### 5.3.4 Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte

A estimativa da contribuição relativa de cada região (AT, PT e PB) foi calculada na seção que delimita a metade da bacia. Ou seja, estimou-se o quanto cada região contribui para a carga de sedimentos na metade superior da bacia do rio Barigui (Tabela 42).

TABELA 42 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO

AT	PT	PB	ERM
22,00 %	25,00 %	53,00 %	4,64 %

FONTE: o autor (2016).

Para a manutenção do ERM dentro do limite de 15% (Poletto *et al.*, 2009b) foi necessário excluir das análises o elemento Sn, que apesar de ter sido selecionado em todas as etapas dos testes estatísticos, gerou, sozinho, erros superiores a 100%.

Os resultados atestam que as regiões mais urbanizadas da bacia contribuem com mais sedimentos para o rio Barigui. A região AT, que possui 5,73% de urbanização, contribui com 22% para a carga de sedimentos. Já a região PT, onde a urbanização aumenta para 22,30%, contribui com 25%. Por fim, a região mais urbana (54,05% de urbanização, PB) é responsável por 53% da carga de sedimentos de acordo com método aplicado.

#### 5.4 METADE SUPERIOR DA BACIA E OS EFEITOS DE SAZONALIDADE

Outra análise realizada na metade superior da bacia diz respeito à comparação entre as três regiões AT, PT e PB, e os efeitos da sazonalidade na produção de sedimentos. Durante a fase de coleta de amostras, foi possível realizar seis coletas mensais simultâneas nas estações P1, P2 e P3, com índices pluviométricos que variaram de 80 mm mês<sup>-1</sup> a 190 mm mês<sup>-1</sup> (Figura 7). Utiliza-se da técnica de *fingerprinting* de sedimentos para estimar a contribuição relativa de AT e PT em PB ao longo de seis meses, com base em dados obtidos na amostragem realizada pelo autor.

##### 5.4.1 Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores

O teste U de Mann-Whitney (Carter *et al.*, 2003), utilizado neste caso por se tratar de duas e não três fontes, revelou que dos 27 elementos químicos analisados, 13 possuem capacidade de serem usados como traçadores para distinguir entre os segmentos de bacia AT e PT. Os resultados do teste U são apresentados na Tabela 43.

TABELA 43 - RESULTADOS DO TESTE U PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE DOIS SEGMENTOS DA BACIA

TRAÇADOR	<i>p</i>	TRAÇADOR	<i>p</i>
Al	0,198544	Nb	0,133615
As*	0,0027	Ni*	0,0027
Ba*	0,003405	P*	0,0027
Ca*	0,0027	Pb	0,432035
Cd	0,720985	Sc	0,22464
Co*	0,004275	Sn	0,886403
Cr*	0,0027	Sr	0,56771
Cu	0,432035	Th	0,153128
Fe*	0,0027	Ti	0,100413
K	0,668235	V	0,074146
La*	0,022272	Y*	0,015159
Mg*	0,0027	Zn	0,153128
Mn	0,086477	Zr*	0,006642
Na*	0,008221	-	-

\*Traçadores considerados com capacidade discriminante.

FONTE: o autor (2016).

Os traçadores que apresentaram valor de  $p < \text{nível de significância de 5\%}$  foram considerados com capacidade discriminante (Carter *et al.*, 2003). Foram considerados sem capacidade discriminante Al, Cd, Cu, K, Mn, Nb, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Zn, e com capacidade discriminante As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, La, Mg, Na, Ni, P, Y, Zr.

#### 5.4.2 Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores

A próxima etapa consistiu em selecionar o melhor conjunto de traçadores dentre aqueles que foram considerados aptos no teste U. Isso foi feito por meio da minimização de Wilk's Lambda, estatística padrão usada para avaliar a significância estatística do poder discriminatório do conjunto de traçadores.

Na prática, o valor do teste pode variar entre 0 e 1, de modo que quanto mais próximo de 1, menor é o poder discriminatório da função e quanto mais perto de 0, maior é esse poder.

A Tabela 44 apresenta os resultados deste teste, exibindo os valores de Wilk's Lambda após a respectiva variável ter entrado na análise (segunda coluna).

Essa etapa selecionou seis traçadores para a formação do melhor conjunto (Ni, Na, Zr, P, Fe e As).

TABELA 44 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES

TRAÇADOR	WILKS' LAMBDA ( $\Lambda$ )	LAMBDA PARCIAL	$p$	AMOSTRAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE (%)
Ni	0,026018	0,088279	0,000223	100,00
Na	0,003804	0,603846	0,094497	100,00
Zr	0,002339	0,982161	0,752534	100,00
P	0,004996	0,459712	0,037751	100,00
Fe	0,004097	0,560546	0,073179	100,00
As	0,002880	0,797486	0,263218	100,00

FONTE: o autor (2016).

As variáveis que apresentaram os menores valores de lambda parcial foram, nesta ordem, Ni, P, Fe, Na, As e Zr. Pode-se afirmar que o Ni é o traçador com melhor poder discriminante entre os selecionados.

#### 5.4.3 Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes

Considerando o grupo de elementos químicos Ni, P, Fe, Na, As e Zr, foi utilizado o cálculo da Distância de Mahalanobis no intuito de se verificar a capacidade de diferenciação entre as duas fontes. Quanto maior a distância entre os centroides das fontes, melhor será a capacidade de diferenciação.

Analisando as amostras e os grupos (Tabela 45), para a amostra ser corretamente classificada, a distância de Mahalanobis entre esta amostra e o grupo à qual pertence deve ser menor que a distância desta amostra em relação ao outro grupo (MAIER, 2013). Por exemplo, a amostra AT-01, pertencente ao grupo AT, possui distância do centroide em relação a esse grupo de 2,850, valor menor que a distância em relação ao centroide de PT (1412,225). Portanto, esta amostra está corretamente classificada como pertencente ao grupo AT.

TABELA 45 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS

AMOSTRA	GRUPO	AT (P1)	PT (P2)
AT-01	AT	2,850	1412,225
AT-02		1,900	1455,025
AT-03		1,418	1495,402
AT-04		7,457	1611,696
AT-05		5,074	1356,565
AT-06		5,883	1567,539
PT-01	PT	1442,582	5,669
PT-02		1524,983	6,119
PT-03		1586,696	4,156
PT-04		1427,488	3,970
PT-05		1428,368	5,006
PT-06		1503,603	8,450
PT-07		1480,547	8,049

FONTE: o autor (2016).

Todas as amostras foram corretamente classificadas dentro dos respectivos grupos.

#### 5.4.4 Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte

A estimativa da contribuição relativa de cada fonte (AT e PT ) foi calculada em PB. Ou seja, estimou-se o quanto cada segmento de bacia delimitado por P1 e P2 contribui para a carga de sedimentos encontrada em P3 comparando-se as respectivas amostras obtidas em seis coletas (Tabela 46).

TABELA 46 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO

COLETA	AT (%)	PT (%)	ERM (%)
C3	21,10	78,90	4,14
C4	9,62	90,38	4,75
C5	14,79	85,21	3,40
C6	27,50	72,50	5,83
C7	22,88	77,12	6,42
C9	16,73	83,27	0,58
Considerando a média das coletas	31,00	69,00	2,25

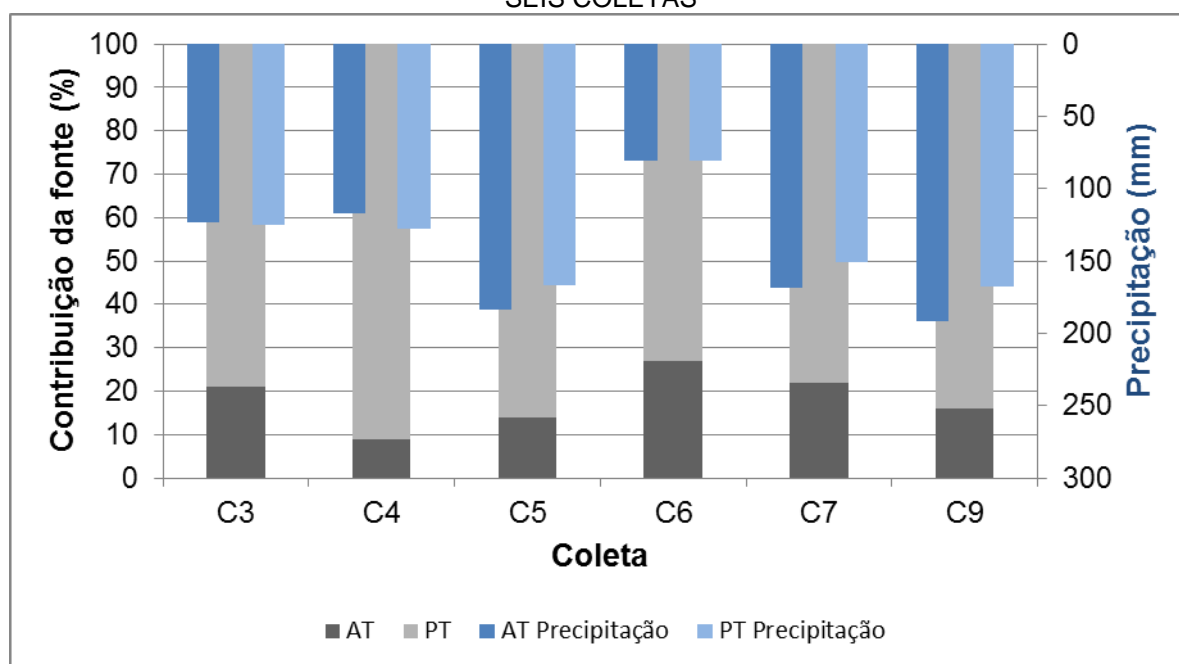
FONTE: o autor (2016).

Sempre com ERM inferior a 6,50%, os resultados acima mostram que a região PT contribui bem mais para a carga de sedimentos do que a região AT. A região de cabeceira da bacia contribuiu no máximo com 27%, valor registrado

durante a coleta 6 (C6), realizada no mês mais seco do período amostral. A máxima contribuição relativa da região PT (91%) foi registrada na coleta C4, mês com chuva um pouco acima da média.

Comparando esses resultados com a caracterização pluviométrica do período amostral apresentada no capítulo 2 (Figura 25), nota-se que a influência da sazonalidade na contribuição das regiões AT e PT segue o seguinte comportamento: nos meses mais secos (C3 e principalmente C6), a contribuição de AT foi maior que a contribuição desta mesma região nos meses mais chuvosos (C4, C5, C7 e C9). Ou seja, quando choveu mais, a contribuição de PT foi maior, mostrando que essa região (mais urbana e mais próxima da metade da bacia) produz mais sedimentos pelo processo de lavagem e que pouco sedimento produzido em AT chega até PB.

FIGURA 25 – CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS REGIÕES E A PRECIPITAÇÃO AO LONGO DE SEIS COLETAS



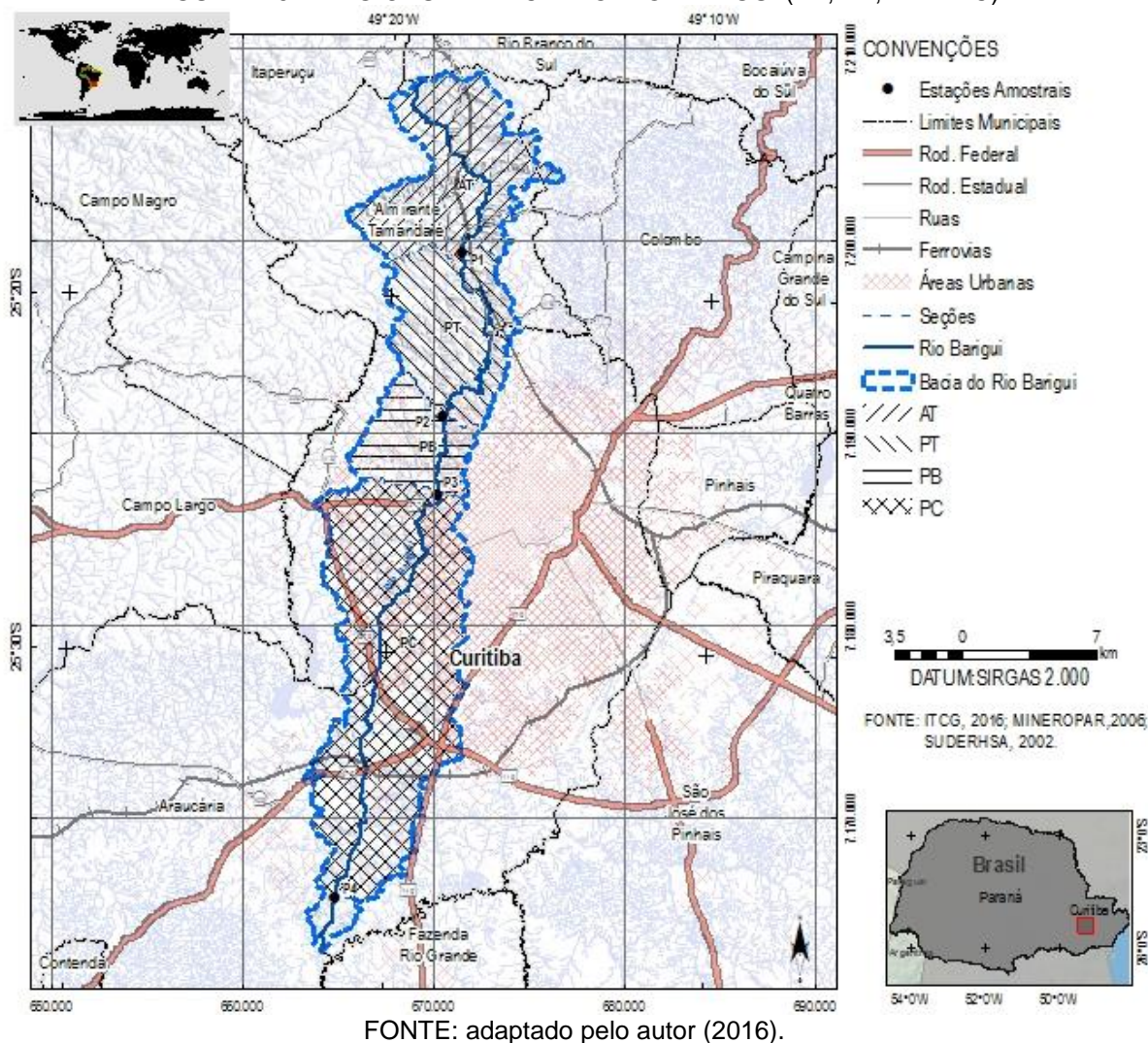
FONTE: o autor (2017).

## 5.5 TODAS AS REGIÕES AMOSTRADAS

A última análise realizada com os dados geoquímicos obtidos ao longo da bacia diz respeito à comparação entre as quatro regiões AT, PT, PB e PC. Essa comparação, de certa forma, já foi apresentada no Capítulo 3 em relação aos teores totais dos elementos químicos e suas variações em relação ao uso do solo ao longo da bacia.

Utiliza-se agora da técnica de *fingerprinting* de sedimentos para estimar a contribuição relativa de AT, PT, PB na região PC (Figura 26), com base em dados obtidos na amostragem realizada pelo autor.

FIGURA 26 – REGIÕES DA BACIA DO RIO BARIGUI (AT, PT, PB E PC)



FONTE: adaptado pelo autor (2016).

### 5.5.1 Análise da Capacidade Discriminante dos Traçadores

O teste H de Kruskal-Wallis revelou que dos 27 elementos químicos analisados, 21 possuem capacidade de serem usados como traçadores para distinguir entre os segmentos de bacia delimitados pelas estações amostrais. Os resultados do teste H são apresentados na Tabela 47.

TABELA 47 - RESULTADOS DO TESTE H PARA DISCRIMINAÇÃO ENTRE SEGMENTOS DA BACIA

TRAÇADOR	H	<i>p</i>	TRAÇADOR	H	<i>p</i>
Al	5,0952	0,0783	Nb*	8,8677	0,0119
As*	13,3864	0,0012	Ni*	13,1544	0,0014
Ba*	13,5858	0,0011	P*	16,4753	0,0003
Ca*	17,4138	0,0002	Pb*	6,2648	0,0436
Cd*	14,1966	0,0008	Sc	2,7953	0,2472
Co*	12,5256	0,0019	Sn	4,1145	0,1278
Cr*	12,6330	0,0018	Sr*	11,3021	0,0035
Cu	0,9271	0,6290	Th*	8,4208	0,0148
Fe*	12,9642	0,0015	Ti*	9,9178	0,0070
K*	9,4739	0,0088	V	3,9402	0,1394
La*	13,9236	0,0009	Y*	13,0483	0,0015
Mg*	17,4237	0,0002	Zn*	12,9754	0,0015
Mn	3,7763	0,1513	Zr*	10,5881	0,0050
Na*	16,7645	0,0002	-	-	-

\*Traçadores considerados com capacidade discriminante.

FONTE: o autor (2016).

Os traçadores que apresentaram valor de  $H_{\text{calculado}} > H_{\text{crítico}}$  e valor de  $p < \text{nível de significância}$  foram considerados com capacidade discriminante. Para o presente caso,  $H_{\text{crítico}} = 5,99$  e o nível de significância adotado foi de 5%. Foram considerados sem capacidade discriminante Al, Cu, Mn, Sc, Sn e V, e com capacidade discriminante As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, La, Mg, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, Y, Zn e Zr.

### 5.5.2 Seleção do Melhor Conjunto de Traçadores

A próxima etapa consistiu em selecionar o melhor conjunto de traçadores dentre aqueles que foram considerados aptos no teste H. Isso foi feito por meio da minimização de Wilk's Lambda, estatística padrão usada para avaliar a significância estatística do poder discriminatório do conjunto de traçadores.

Na prática, o valor do teste pode variar entre 0 e 1, de modo que quanto mais próximo de 1, menor é o poder discriminatório da função e quanto mais perto de 0, maior é esse poder.

A Tabela 48 apresenta os resultados deste teste, exibindo os valores de Wilk's Lambda após a respectiva variável ter entrado na análise (segunda coluna).



Essa etapa selecionou nove traçadores para a formação do melhor conjunto (Ni, P, K, Ba, Fe, Ti, Zr, Cd e As).

TABELA 48 - ANÁLISE DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE DOS TRAÇADORES

TRAÇADOR	WILKS' LAMBDA ( $\Lambda$ )	LAMBDA PARCIAL	$p$	AMOSTRAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE (%)
Ni	0,001457	0,119282	0,000008	68,18
P	0,000288	0,603255	0,062052	86,36
K	0,000270	0,643513	0,088525	100,00
Ba	0,000594	0,292873	0,001166	100,00
Fe	0,000314	0,553117	0,038503	100,00
Ti	0,000343	0,506706	0,023777	100,00
Zr	0,000388	0,448063	0,012088	100,00
Cd	0,000426	0,408026	0,007224	100,00
As	0,000218	0,797232	0,287551	100,00

FONTE: o autor (2016).

As variáveis que apresentaram os menores valores de lambda parcial foram, nesta ordem, Ni, Ba, Cd, Zr, Ti, Fe, P, K, As. Pode-se dizer que o Ni é o traçador com melhor poder discriminante entre os selecionados, capaz de classificar, sozinho, 68,18% das amostras corretamente.

### 5.5.3 Incerteza Associada à Capacidade de Diferenciação entre Fontes

Considerando o grupo de elementos químicos Ni, P, K, Ba, Fe, Ti, Zr, Cd e As, foi utilizado o cálculo da Distância de Mahalanobis no intuito de se verificar a capacidade de diferenciação entre as fontes. Quanto maior a distância entre os centroides das fontes, melhor será a capacidade de diferenciação.

A Tabela 49 demonstra que, relacionando-se AT com PT e AT com PB, encontram-se distâncias bem maiores entre si do que relacionando-se PT com PB. A menor distância entre PT e PB não significa que estes grupos de amostras são iguais, mas sim, que são menos diferentes entre si. Pode-se concluir que AT é “mais diferente” das demais fontes.

TABELA 49 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE FONTES

FONTES	AT (P1)	PT (P2)
PT (P2)	1799,026	-
PB (P3)	2690,479	139,359

FONTE: o autor (2016).

Analizando as amostras e os grupos (Tabela 50), para a amostra ser corretamente classificada, a distância de Mahalanobis entre esta amostra e o grupo à qual pertence deve ser menor que as distâncias desta amostra em relação aos demais grupos (MAIER, 2013). Por exemplo, a amostra AT-01, pertencente ao grupo AT, possui distância do centroide em relação a esse grupo de 3,800, valor menor que a distância em relação aos centroides de PT (1748,501) e PB (2638,467). Portanto, esta amostra está corretamente classificada como pertencente ao grupo AT.

TABELA 50 - VALORES DA DISTÂNCIA DE MAHALANOBIS ENTRE AMOSTRAS E OS CENTRÓIDES DOS GRUPOS

AMOSTRA	GRUPO	AT	PT	PB
AT-01	AT	3,800	1748,501	2638,467
AT-02		1,778	1827,637	2731,628
AT-03		3,487	1757,705	2639,852
AT-04		7,503	1836,081	2710,871
AT-05		4,800	1776,819	2670,673
AT-06		8,441	1877,225	2781,193
PT-01	PT	1824,896	4,639	144,534
PT-02		1759,807	7,158	166,319
PT-03		1871,002	4,241	123,039
PT-04		1704,114	5,479	183,020
PT-05		1735,030	11,140	139,543
PT-06		1933,922	7,175	122,496
PT-07		1817,452	13,206	149,599
PB-01	PB	2758,365	168,469	9,036
PB-02		2666,724	132,135	7,346
PB-03		2629,418	149,755	5,320
PB-04		2854,150	168,513	7,960
PB-05		2813,668	187,417	12,941
PB-06		2556,660	113,427	12,832
PB-07		2640,327	112,716	12,576
PB-08		2862,401	180,732	8,445
PB-09		2520,753	129,218	11,699

FONTE: o autor (2016).

Todas as amostras foram corretamente classificadas dentro dos respectivos grupos (regiões AT, PT e PB).

#### 5.5.4 Estimativa da Contribuição Relativa de Cada Fonte

A estimativa da contribuição relativa de cada fonte (AT, PT e PB) foi calculada em PC. Ou seja, estimou-se o quanto cada segmento de bacia delimitado por P1, P2 e P3 contribui para a carga de sedimentos encontrada na seção delimitada por P4 (Tabela 51).

TABELA 51 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DE CADA FONTE E ERRO RELATIVO MÉDIO				
AMOSTRA	AT (%)	PT (%)	PB (%)	ERM (%)
PC-01	0,00	0,00	100,00	6,59
PC-02	1,94	2,87	95,19	8,33
PC-03	0,00	0,00	100,00	4,85
Média das amostras	0,00	0,00	100,00	4,36

FONTE: o autor (2016).

Nota-se, claramente, que a região PB contribui com, praticamente, 100% do aporte de sedimentos para a região PC. Apenas uma das amostras obtida em PC (PC-02) apresentou 1,94% de contribuição de AT e 2,87% de contribuição de PT, mantendo, contudo, a ampla predominância de PB (95,19%). A distância entre as regiões e a retenção dos sedimentos em meandros, além da presença de uma barreira artificial entre PB e PC (lago do Parque Barigui), são fatores importantes a serem considerados, que ajudam a explicar a maior contribuição da região mais próxima à montante.

Simulando as regiões PT, PB e PC como fontes em relação às amostras obtidas em P4, foram obtidos resultados que mostram contribuições da região PC de 43,58% a 84,75%, PB de 15,84% a 56,42% e PT de 0,00% a 15,25%.

## 5.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

O método de *fingerprinting* de sedimentos mostrou-se de fácil aplicação aos dados geoquímicos obtidos nas regiões da bacia em estudo, mostrando que a técnica de segmentação da bacia urbana, considerando as regiões como fontes,

pode ser uma opção viável para estimar a contribuição relativa de cada região na produção de sedimentos fluviais.

Considerando somente a metade superior da bacia, a comparação entre os compartimentos geológicos mais representativos mostrou que a Formação Guabirota, a menos representativa em área, contribuiu proporcionalmente com 56,65% dos sedimentos fluviais, enquanto que o Complexo Gnáissico-Migmatítico contribuiu com 43,35%. O compartimento geológico mais representativo em área (Formação Capiu) apresentou contribuição proporcional nula.

A análise comparativa em relação ao nível de urbanização, atestou que as regiões mais urbanizadas contribuem proporcionalmente mais para o fluxo de sedimentos. A região PB, que possui apenas 19,20% da área da metade superior da bacia, possui 54,05% de urbanização e contribuiu com 53,00% do fluxo de sedimentos.

A análise por sazonalidade revelou que a região PT contribuiu bem mais que a região AT para o fluxo de sedimentos que chega na região PB. Nos meses mais chuvosos, a contribuição de PT foi maior. Pouco sedimento (9 a 27%) produzido nas cabeceiras da bacia chega até PB, mesmo nos meses mais chuvosos.

Considerando todas as quatro regiões amostradas, nota-se que praticamente 100% do sedimento que chega em PC vem da região PB se consideradas AT, PT e PB como possíveis fontes. Considerando PT, PB e PC como fontes, pode-se afirmar que cerca de 80% do sedimento vem da própria região PC.

Os resultados das aplicações do método de *fingerprinting* por regiões demonstram, a exceção da comparação feita entre os compartimentos geológicos, um “efeito de proximidade” onde a maior contribuição relativa geralmente vem da região mais próxima à montante.

As assinaturas geoquímicas (*fingerprints*) selecionadas estatisticamente para a diferenciação entre regiões nas quatro análises apresentadas neste capítulo apresentaram uma mistura de elementos químicos associados à geologia (As e K), com elementos associados à urbanização (Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Na, Nb, P, Sr e Ti), e também com elementos que cresceram ou decresceram ao longo da bacia (Pb, Sn, Ba, Zr e Al), porém com comportamento inconclusivo quanto à possível origem predominante.

## Capítulo 6

### 6 CONCLUSÕES DA TESE E RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

#### 6.1 CONCLUSÕES E ANÁLISE CRÍTICA

Corpos hídricos urbanos ou influenciados pela urbanização têm sido estudados quanto à qualidade, variabilidade e acumulação de diversos poluentes, principalmente nas últimas décadas. Trata-se de vasto campo de pesquisa, com muito conhecimento já construído, com muito ainda a desbravar, porém que ainda esbarra no desafio da transformação do conhecimento em ações que repercutam em efetiva melhora de qualidade dos corpos hídricos.

A bacia do rio Barigui é caracterizada como uma bacia influenciada pela urbanização, com um gradiente de piora de diversos indicadores ambientais de montante para jusante. Possui a região das cabeceiras com maior preservação ambiental, uma região intermediária com crescente e outra com forte ocupação residencial, e região da foz com forte presença industrial. Essas informações permitem concluir que se trata de uma bacia bastante representativa das múltiplas influências que as atividades antrópicas urbanas impõem sobre um rio.

A hipótese de que a assinatura geoquímica mista, com contribuições geológicas e antrópicas, pode ser utilizada para identificar regiões que mais produzem sedimentos no meio urbano foi testada e aceita. A variabilidade geoquímica dos sedimentos fluviais foi verificada com base nos teores de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr e COT, estudados em quatro regiões da bacia do rio Barigui.

Quanto ao uso do amostrador torpedo e à coleta de amostras mensais, trata-se de uma concepção de amostragem bastante simples, barata e que funciona. Porém, apresenta as limitações de não acompanhar a subida e a descida do nível

d'água, de amostrar em uma profundidade fixa, de “integrar” vários eventos de chuva demonstrando uma condição média do corpo hídrico, de possivelmente reter uma granulometria homogênea.

Dos vinte e oito parâmetros selecionados para análise, vinte apresentam taxas de variação de concentração positivas entre a região das cabeceiras e a foz, demonstrando enriquecimento ao longo da bacia. Alguns elementos aparecem mais associados ao aumento de urbanização (Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Na, Nb, P, Sr, Th, Ti e COT) enquanto que outros (As, Ca, K e Mg) são mais fortemente associados à herança geológica, principalmente da Formação Capiuru (As, Ca e Mg).

Em ordem decrescente de abundância, tem-se que  $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Ti} > \text{P} > \text{Na}$  apresentam concentrações médias pertencentes ao grupo dos elementos maiores,  $\text{Mn} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Zr}$  apresentam valores pertencentes ao grupo dos elementos menores e  $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{La} > \text{Ni} > \text{Y} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Sc} > \text{Nb} > \text{Th} > \text{As} > \text{Sn} > \text{Cd}$  apresentam concentrações traço.

Efeitos de sazonalidade, avaliados na escala mensal, não demonstram grandes variações entre os teores médios dos elementos entre meses mais chuvosos e mais secos. Isso possivelmente está associado à escala mensal de monitoramento e à amostragem integrada que “soma” vários eventos de chuva e apresenta uma condição média do corpo hídrico. Para os elementos com diferenças significativas entre os períodos “seco” e “chuvoso” (Al, La, Pb e Sc), encontra-se tendência de teores médios superiores no período seco e maiores amplitudes de valores no período chuvoso.

Os elementos com maiores incrementos de transporte específico entre P1 e P4 são Th, Na, P, Nb, Zn, Ni, Sr e Cr. A análise integrada dos fluxos de transporte específico com os índices de geoacumulação e de enriquecimento, permite inferir contribuição antrópica urbano-industrial por Th, Na, P, Zn, Ni, Nb e Cr. Os metais Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Pb, Sc, V e Zr e o semimetal As não apresentam enriquecimento por atividades antrópicas na bacia.

As diferentes formas de avaliação da qualidade dos sedimentos aplicadas neste trabalho são complementares entre si. A simples comparação com valores de referência regionais, nacionais ou internacionais, não é recomendada para inferir sobre o estado de qualidade dos sedimentos de um determinado rio. A única forma de comparação viável é com valores de referência locais, obtidos na bacia de estudo e sob as mesmas condições analíticas. Os índices de acumulação utilizados

apresentam resultados semelhantes, de modo que o uso de apenas um deles não traria prejuízo aos resultados.

O transporte específico de metais, ao contrário dos índices de acumulação e da comparação com valores de referência, permite a comparação dos resultados com outras bacias na medida em que nivela os teores das espécies metálicas por unidade de área e por unidade de tempo. Trata-se de uma ferramenta útil para a comparação entre bacias.

Áreas mais urbanizadas são importantes produtoras de sedimentos fluviais, sendo isso demonstrado pelos resultados das aplicações do método de *fingerprinting* considerando regiões como fontes. Entre 78% e 100% dos sedimentos produzidos na bacia são oriundos de regiões mais urbanizadas.

O uso da assinatura geoquímica mista para identificar regiões produtoras de sedimentos (ao invés de fontes específicas produtoras de sedimentos) soa como uma técnica promissora para o estudo da poluição difusa. Numa região-fonte, as contribuições pontuais e difusas são consideradas sem distinção entre elas (são misturadas dentro dos limites da região). Futuras pesquisas podem, por exemplo, discretizar a bacia aumentando o número de regiões, o que refinaria a técnica.

Foi testada uma nova ferramenta com aplicação potencial na gestão de recursos hídricos. O método de *fingerprinting* por regiões pode ser aplicado para a realização de um zoneamento urbano da produção de sedimentos fluviais, considerando diferentes sub-bacias, bairros ou regiões da cidade como possíveis fontes, estimando a contribuição proporcional de cada fonte. Com o aprimoramento dessa ferramenta, pode-se dar um passo a mais rumo à efetiva melhora de qualidade dos corpos hídricos no ambiente urbano.

## 6.2 RECOMENDAÇÕES

Para futuras pesquisas na temática abordada por esta tese, a experiência acumulada pelo autor permite as seguintes recomendações:

- Integrar ao amostrador torpedo um sistema de amostragem inteligente que permita a obtenção de amostras durante eventos de chuva, a partir da elevação e descida do nível d'água. Amostras obtidas durante eventos poderiam ser comparadas com amostras obtidas continuamente em um período;
- Testar técnicas de amostragem de sedimentos em suspensão no centro do canal, onde há maior fluxo de material sólido (a amostragem realizada a 1,5m da margem consiste em uma limitação da presente pesquisa, que pode ter interferido nos resultados);
- Avaliar efeitos acumulativos ao longo da bacia. Da mesma forma que a vazão à jusante é influenciada pela vazão de montante, os teores de metais nos sedimentos em suspensão medidos em um ponto podem ser influenciados pelos teores medidos em um ponto à montante. Estudar mais o “efeito de proximidade” citado no final do Capítulo 5 (o quanto vem da região em estudo e o quanto vem de regiões à montante) consiste em assunto para aprofundamento em futuras pesquisas;
- Analisar a produção relativa de sedimentos de regiões que não estejam necessariamente à montante umas das outras;
- Realizar análises da composição mineralógica dos sedimentos;
- Realizar extração sequencial dos metais para avaliação dos teores nas diferentes frações e em diferentes regiões da bacia;
- Despender um maior esforço amostral de modo a cobrir toda a bacia com as análises que, nesta tese, só puderam ser feitas para a metade superior da bacia de estudo. Em resumo, recomenda-se aprofundar os estudos na região PC, onde a contribuição urbano-industrial predomina;
- Evitar a comparação de teores dos elementos químicos obtidos por meio de metodologias diferentes. Esta comparação, a rigor, só é possível para frações granulométricas iguais, ataques para extração iguais, métodos de leitura iguais, e etc.;



- Lançar mão de ferramentas computacionais robustas para a estimativa da contribuição relativa das fontes no método de *fingerprinting*, uma vez que os sistemas lineares a serem resolvidos podem apresentar várias soluções;
- Utilizar um número de traçadores superior a vinte diferentes metais para análises de *fingerprinting* por regiões em bacias semelhantes à bacia estudada; e
- Reinvestir na instrumentação da bacia do rio Barigui para estudos futuros (estações pluviométricas, fluviométricas, hidrossedimentométricas, etc.).

## REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6.502/Setembro de 1995 – Rochas e Solos.

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. **Assessment of heavy metals enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand.** *Environmental Monitoring Assessment*. 136, 227-238, 2008.

ÁGUAS PARANÁ - Instituto das Águas do Paraná. 2016. Disponível em : <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=264>>, Acesso em: Novembro de 2016.

AUER, A. M.; GALVÃO, F.; RODERJAN, C. V. **A ocupação das áreas de preservação permanente dos cursos d'água da bacia hidrográfica do rio Barigui.** *Geografar*. 10, 50-71, 2015.

BLAKE, W. H., WALLBRINK, P. J., DOERR, S. H., SHAKESBY, R. A., HUMPHREYS, G. S. **Magnetic enhancement in wildfire-affected soil and its potential for sediment-source ascription.** *Earth Surf. Processes Landforms*. 31, 249–264, 2006.

BRISKI, S. J.; GÓES, C. T.; JESUS JÚNIOR, F. S.; KURTA, J. **Análise qualitativa da bacia do rio Barigui para verificação de seu estado hidrológico e ambiental.** XIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física - Viçosa (MG), 2009.

BURTON Jr., G. A. **Sediment quality criteria in use around the world.** *Limnology*. 3, 65-75, 2002.

CARTER, J.; OWENS, P. N.; WALLING, D. E.; LEEKS, G. J. L. **Fingerprinting Suspended Sediment Sources in a Large Urban River System.** *The Science of the Total Environment*, 314-316, 513-534, 2003.

CARVALHO, N. O. **Hidrossedimentologia Prática**, 2ª ed, Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

CEMADEN – Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais. 2016. Disponível em : <<http://www.cemaden.gov.br/mapainterativo/#>>, Acesso em: Maio de 2016.

CHARLESWORTH, S. M., EVERETT, M., MCCARTHY, R., ORDÓÑEZ, A., MIGUEL, E. **A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK.** *Environment International*. 29, 563–573, 2003.

CHARLESWORTH, S. M., LEES, J. A. **The application of some mineral magnetic measurements and heavy metal analysis for characterising fine sediments in an urban catchment, Coventry, UK.** *Journal of Applied Geophysics*. 48, 113–125, 2001.

CHELLA, M. R.; FERNANDES, C. V. S.; FERMIANO, G. A. **Avaliação do Transporte de Sedimentos no Rio Barigui.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 10, 105-111, 2005.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia Fluvial**, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1981.

COLLINS, A. L., WALLING, D. E. **Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins.** *Journal of Hydrology*. 261, 218-244, 2002.

COLLINS, A. L.; WALLING, D. E.; LEEKS, G. J. L. **Use of composite fingerprints to determine the provenance of the contemporary suspended sediment load transported by rivers.** *Earth Surface Processes and Landforms*. 23, 31-52, 1998.

CONAMA 454 – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 454 de novembro de 2012.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 1999. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Projeto-Curitiba-404.html>>, Acesso em: Março de 2016.

CUI, Q., BRANDT, N., SINHA, R., MALMSTRÖM, R. E. **Copper content in lake sediments as a tracer of urban emissions: Evaluation through a source–transport–storage model.** *Science of the Total Environment*. 408, 2714–2725, 2010.

DAVIS, C. M., FOX, J. F. **Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution.** *Journal of Environmental Engineering*. 135, 490-504, 2009.

DE MIGUEL, E.; CHARLESWORTH, S.; ORDÓÑEZ, A.; SEIJAS, E. **Geochemical Fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain).** *Science of the Total Environment*, 340, 137-148, 2005.

DEPINÉ, H., PINHEIRO, A., KAUFMANN, V., SILVA, M. R. **Transporte de sedimentos em suspensão em áreas agrícolas em diferentes escalas espaciais.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. 16, 97-104, 2011.

DOUGLAS, G., PALMER, M., CAITCHEON, G. **The provenance of sediments in Moreton Bay, Australia: a synthesis of major, trace element and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry, modelling and landscape analysis.** *Hydrobiologia*. 494, 145–152, 2003.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapa de solos do estado do Paraná – Legenda Atualizada. Rio de Janeiro, 2008.

FENDRICH, R.; OBLADEN, N. L.; AISSE, M. M. **Drenagem e Controle da Erosão Urbana**, 4ª ed, Curitiba: Editora Universitária Champagnat, 1997.

FENG, H.; HAN, X.; ZHANG, W.; YU, L. **A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization.** *Marine Pollution Bulletin*, 49, 11-12, 910-915, 2004.

FILL, H. D. ; SANTOS, I. ; FERNANDES, C. ; TOCZECK, A. ; OLIVEIRA, M. F. **Balanco hídrico na bacia do rio Barigui, PR.** *Ra'e ga*. 9, 59-67, 2005.

FILL, H. D.; SANTOS, I.; FERNANDES, C. V. S.; GOMES, J.; DZIEDZIC, M. ; KISHI, R. T. **Pen-04 – Modelagem hidrológica e ambiental de bacias hidrográficas : relatório técnico.** CEHPAR. Curitiba, 2002.

FOX, J. F. **Identification of sediment sources in forested watersheds with surface coal mining disturbance using carbon and nitrogen isotopes.** *Journal of the American Water Resources Association*. 45, 1273-1289, 2009.

- FOX, J. F., MARTIN, D. K. **Sediment fingerprinting for calibrating a soil erosion and sediment-yield model in mixed land-use watersheds.** *Journal of Hydrologic Engineering*. C4014002, 1-11, 2014.
- FOX, J. F., PAPANICOLAOU, A. N. **The use of carbon and nitrogen isotopes to study watershed erosion processes.** *Journal of the American Water Resources Association*. 43, 1047-1064, 2007.
- FRANZ, C. MAKESCHIN, F., WEI, H., LORZ, C. **Sediments in urban river basins: Identification of sediment sources within the Lago Paranoá catchment, Brasília DF, Brazil—using the fingerprint approach.** *Science of the Total Environment*. 466–467, 513–523, 2014.
- FROEHNER, S., MARTINS, R. F. **Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigui na região metropolitana de Curitiba.** *Química Nova*. 31, 8, 2020-2026, 2008.
- GALLO, E. L., BROOKS, P. D., LOHSE, K. A., MCLAIN, J. E. T. **Land cover controls on summer discharge and runoff solution chemistry of semi-arid urban catchments.** *Journal of Hydrology*. 485, 37–53, 2013.
- GIBBS, J. R. **The geochemistry of the Amazon Basin.** San Diego, PhD Thesis - University of California. 1965
- GOMES, J. P. O.; NASCIMENTO, E. L.; BASTOS, W. R.; BERNARDI, J. V. E.; LACERDA, L. D. **Geoquímica de elementos-traço em sólidos em suspensão no Alto Rio Madeira, Rondônia, Brasil.** *Geochimica Brasiliensis*, 23, 49-66, 2009.
- GONÇALVES, M. F. **Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) na bacia do rio Barigui e identificação de suas fontes potenciais.** Curitiba, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. 2008.
- GRESENS, R. L. **Composition-volume relationships of metasomatism.** *Chemical Geology*. 2, 47-65, 1967.
- GRIMSHAW, D.L., LEWIN J. **Source identification for suspended sediments.** *Journal of Hydrology*. 47, 151 – 162, 1980.
- GRUSZOWSKI, K. E., FOSTER, I. D. L., LEES J. A., CHARLESWORTH, S. M. **Sediment sources and transport pathways in a rural catchment, Herefordshire, UK.** *Hydrological Processes*. 17, 2665– 2681, 2003.
- HAKANSON, L. **Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach".** *Water Research*. 14, 975-1001, 1980.
- HOROWITZ, A. J. **A primer on sediment-trace element chemistry**, 2 ed., Chelsea EUA: Lewis Publishers, 1991.
- HOROWITZ, A. J., ELRICK, K. A., SMITH, J. J. **Monitoring urban impacts on suspended sediment, trace element, and nutrient fluxes within the city of Atlanta, Georgia, USA: program design, methodological considerations, and initial results.** *Hydrological Process*. 22, 10, 1473–1496, 2008.
- HOROWITZ, A. J. **Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA Water Quality Program.** *Journal of Soils and Sediments*. 9, 342–363, 2009.

IAPAR - Instituto Agrônomo do Paraná. 2013. Disponível em <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=595>>, Acesso em: Maio de 2013.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2016. Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>, Acesso em: Março de 2016.

IPARDES – Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. 2016. Caderno Estatístico Município de Almirante Tamandaré. Disponível em <<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=83500&btOk=ok>>, Acesso em: Fevereiro de 2016.

IPPUC – Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba. 2012. Disponível em: <<http://www.ippuc.org.br/mostrarPagina.php?pagina=131>>, Acesso em: Fevereiro de 2016.

ISHIKAWA, D. N.; NOALE, R. Z.; OHE, T. H. K.; SOUZA, E. B. R.; SCARMÍNIO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G. **Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais.** *Química Nova*. 32, 7, 1744-1749, 2009.

KLAGES M.G., HSIEH Y.P. **Suspended solids carried by the Galatin River of Southwestern Montana: using mineralogy for inferring sources.** *Journal of Environmental Quality*. 4, 68 – 73, 1975.

KRAUSE, A. K., FRANKS, S. W., KALMA, J. D., LOUGHRAN, R. J., ROWAN, J. S. **Multi-parameter fingerprinting of sediment deposition in a small gullied catchment in SE Australia.** *Catena*. 53, 327-348, 2003.

KUUSISTO-HJORT, P.; HJORT, J. **Land use impacts on trace metal concentrations of suburban stream sediments in the Helsinki region, Finland.** *Science of the Total Environment*. 456-457, 222-230, 2013.

LIN, J.; HUANG, Y.; WANG, M.; JIANG, F.; ZHANG, X.; GE, H. **Assessing the sources of sediment transported in gully systems using a fingerprinting approach: an example from south-east China.** *Catena*. 129, 9-17, 2015.

LOPARDO, A. T. V.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. **Caracterização do Carbono Orgânico para Avaliação Ambiental da Qualidade da Água – Estudo de Caso do Lago do Parque Barigui.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 13, 23, 2008.

LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; KWAPULINSKI, J. **Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland.** *Water, Air, and Soil Pollution*. 93, 393-397, 1997.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. **Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 39, 1, 20-31, 2000.

MAIER, C. **Evariabilidade Intra-evento da Origem das Fontes de Sedimentos em uma Bacia Hidrográfica Rural.** Porto Alegre, Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

MARCONDES, C. R. **Estudo de Descarga Sólida em Suspensão nos Cursos D'Água da Bacia Hidrográfica do Rio Sapucaí.** Itajubá, Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia da Energia) – Universidade Federal de Itajubá. 2011.

MARTÍNEZ-CARRERAS, N.; KREIN A.; UDELHOVEN, T.; GALLART, F.; IFFLY, J. F.; HOFFMANN, L. PFISTER, L.; WALLING, D. E. **A rapid spectral-reflectance-based fingerprinting approach for documenting suspended sediment sources during storm runoff events.** *Journal of Soils Sediments*. 10,400-413, 2010.

MEADE, R. H. **Suspended sediments in the Amazon River and its tributaries in Brazil during 1982-1984.** *US Geological Survey Open File Report*, 85-492, 1985.

MCDONALD, D. M., LAMOUREUX, S. F., WARBURTON, J. **Assessment of a time-integrated fluvial suspended sediment sampler in a high arctic setting.** *Geografiska Annaler*. 92, 225-235, 2010.

MCKEE, L. J., GILBREATH, A. N. **Concentrations and loads of suspended sediment and trace element pollutants in a small semi-arid urban tributary, San Francisco Bay, California.** *Environ Monit Assess*. 187, 8, 499, 2015.

MINELLA, J. P. G., MERTEN, G. H., CLARKE, R. T. **Identification of sediment sources in a small rural drainage basin.** *IAHS Publication*. Wallingford, U.K. 288, 44-51, 2004.

MINELLA, J. P. G., MERTEN, G. H., REICHERT, J. M., SANTOS, D. R. **Identificação e implicações para a conservação do solo das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 31,1637-1646, 2007.

MINEROPAR – **Minerais do Paraná S.A.** Atlas Geoquímico da Folha Curitiba. Curitiba, 2001.

MINEROPAR – **Minerais do Paraná S.A.** Mapa Geológico da Folha de Curitiba 1:250.000. Curitiba, 2005.

MINEROPAR – **Minerais do Paraná S.A.** Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Vol. 2. Curitiba, 2005.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Dragagem sob novas regras.** 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/informma/item/8830-dragagem-sob-novas-regras>>, Acesso em: Maio de 2014.

MORTATTI, J.; PROBST, J. **Characteristics of heavy metals and their evaluation in suspended sediments from Piracicaba river basin (São Paulo, Brazil).** *Revista Brasileira de Geociências*. 40, 375-379, 2010.

MOTHA, J. A., WALLBRINK, P. J., HAIRSINE, P. B., GRAYSON, R. B. **Determining the sources of suspended sediment in a forested catchment in southeastern Australia.** *Water Resources Research*. 39, 1056-1070, 2003.

MOTHA, J. A., WALLBRINK, P. J., HAIRSINE, P. B., GRAYSON, R. B. **Unsealed roads as suspended sediment sources in an agricultural catchment in south-eastern Australia.** *Journal of Hydrology*. 286, 1-18, 2004.

MÜLLER, G. **Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971.** *Umschan*. 79, 778-783, 1979.

NELSON, E. J.; BOOTH, D. B. **Sediment Sources in an Urbanizing, Mixed Land-Use Watershed.** *Journal of Hydrology*. 264, 51-68, 2002.

OLSON, K. R.; GENNADIYEV, A. N.; ZHIDKIN, A. P.; MARKELOV, M. V.; GOLOSOV, V. N.; LANG, J. M. **Use of Magnetic Tracer and Radio-Cesium Methods to Determine Past Cropland Soil Erosion Amounts and Rates.** *Catena*. 104, 103-110, 2013.

PACKMAN, J. J.; COMINGS, K. J. BOOTH, D. B. **Using Turbidity to Determine Total Suspended Solids in Urbanizing Streams in the Puget Lowlands.** In: *Confronting Uncertainty: Managing Change in Water Resources and the Environment*, Canadian Water Resources Association Annual Meeting, Vancouver, 158-165, 1999.

PALAZÓN, L.; LATORRE, B.; GASPAR, L.; BLAKE, W. H.; SMITH, H. G.; NAVAS, A. **Comparing catchment sediment fingerprinting procedures using an auto-evaluation approach with virtual sample mixtures.** *Science of the Total Environment*. 532, 456-466, 2015.

PEART, M.R., WALLING, D.E. **Fingerprinting sediment source: the example of a drainage basin in Devon, UK.** *IAHS Publication*. Wallingford, U.K. 159, 41-55, 1986.

PHILLIPS, J. M., RUSSELL, M. A., WALLING, D. E. **Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments.** *Hydrological Processes*. 14, 2589-2602, 2000.

PITRAT, D. M. J. J. **Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da bacia do Passaúna.** Curitiba, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, 2010.

POLETO, C. **Ambientes e Sedimentos**, Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008.

POLETO, C. ; MERTEN, G. H. **Qualidade dos Sedimentos**, 2ª ed, Porto Alegre. Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2013.

POLETO, C., BORTOLUZZI, E.C., CHARLESWORTH, S. M., MERTEN, G. H. **Urban sediment particle size and pollutants in Southern Brazil.** *Journal of Soils and Sediments*. 9, 317–327, 2009a.

POLETO, C., MERTEN, G. H., MINELLA, J. P. **The identification of sediment sources in a small urban watershed in southern Brazil: an application of sediment fingerprinting.** *Environmental Technology*. 30, 1145–1153, 2009b.

POLETO, C., MERTEN, G. H., SILVEIRA, A. L. L. **Sediment sources in an urban watershed in south Brazil.** *Materials and Geoenvironment*. 52, 307-317, 2005.

RADAKOVITCH O., ROUSSIEZ V., OLLIVIER P., LUDWIG W., GRENZ C., PROBST J.L. **Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf.** *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, 77, 285-295, 2008.

RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCI, P. H.; BIANCHI, T. **History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, Texas.** *Environmental Science and Technology*. 29, 1495-1503, 1995.

RIVARO, P., ÇULLAJ, A., FRACHE, R., LAGOMARSINO, C., MASSOLO, S., MATTIA, M.C., UNGARO, N. **Heavy metals distribution in suspended particulate matter and sediment collected from Vlora Bay (Albania): A methodological approach for metal pollution evaluation.** *Journal of Coastal Research*. 58, 54-66, 2011.

SANTOS BERMEJO, J. C.; BELTRÁN, R.; GOMEZ ARIZA, J. L. **Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel River (southwest Spain).** *Environment International*. 29, 69-77, 2003.

SCHNITZLER, D. C. **Avaliação da qualidade de sedimentos de rios da região metropolitana de Curitiba com ênfase em espécies metálicas.** Curitiba, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná. 2008.

SCHULLER, P., WALLING, D. E., IROUMÉ, A., QUILODRÁN, C., CASTILLO, A., NAVAS, A. **Using  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile.** *Journal of Environmental Radioactivity*. 124, 147-159, 2013.

SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA). Instituto Ambiental do Paraná (IAP). **Qualidade das Águas: Reservatórios do Estado do Paraná 2005 a 2008.** Curitiba, 2008.

SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA). Instituto Ambiental do Paraná (IAP). **Qualidade das Águas: Rios da Bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba 2005 a 2009.** Curitiba, 2009.

SILVA, A. M., SANTOS, A. R., FERNANDES, R. A., URBAN, R. C., CARVALHO, R. M., MANFRÉ, L. A., DURRANT, S. F. **Hydrosedimentological disequilibrium in a small, urbanized watershed.** *Acta Limnologica Brasiliensia*. 25, 140-149, 2013.

SILVA, E.P.; SIQUEIRA, E.Q. ; LEANDRO, W.M. **Metais tóxicos em sedimentos urbanos de superfícies asfálticas.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. 20, 1, 226-236, 2015.

SMMA - Secretaria Municipal de Meio Ambiente. **Panorama ambiental da bacia do rio Barigui, a montante do Lago Barigui, e propostas de intervenções - relatório final.** Curitiba, 2006.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. **Geochemistry of the Amazon: The influence of geology and weathering environment on the dissolved load.** *Journal of Geophysical Research*. 88, 9571-9688, 1983.

SUDERHSA – **Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.** 2002. Disponível em: <[http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/pddrenagem/volume4/SUD0104RP\\_WR109\\_FI.pdf](http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/pddrenagem/volume4/SUD0104RP_WR109_FI.pdf)>, Acesso em: Maio de 2015.

SUDERHSA – **Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.** 2000. Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=79>>, Acesso em: Fevereiro de 2016.

TAYLOR, K. G., OWENS, P. N. **Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities.** *Journal of Soils and Sediments*. 9, 281–303, 2009.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e Aplicação**, 4ª ed., Porto Alegre: Editora UFRGS, ABRH, 2007.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e Aplicação**, Porto Alegre: Editora UFRGS, ABRH, 2000.



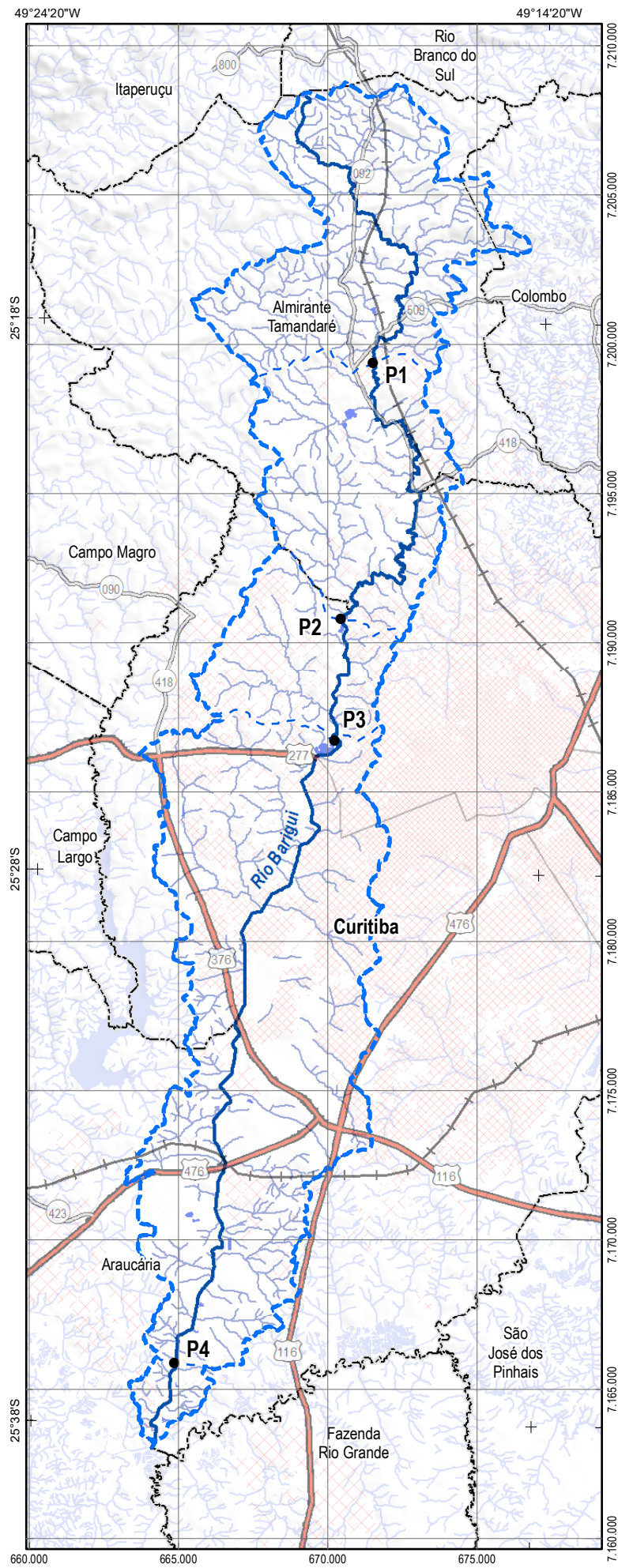
- TUCCI, C. E. M. **Inundações e Drenagem Urbana**. In: Inundações Urbanas na América do Sul. Tucci, C. E. M.; Bertoni, J. C. (orgs). Porto Alegre: ABRH, 2003.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**, São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- VALE, S.S.; FULLER, I.C.; PROCTER, J.N.; BASHER, L.R.; SMITH, I.E. **Application of a confluence-based sediment-fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand**. *Hydrological Processes*. 30, 812-829, 2016.
- VALTANEN, M., SILLANPAA, N., SETALA, H. **The effects of urbanization on runoff pollutant concentrations, loadings and their seasonal patterns under cold climate**. *Water, Air, and Soil Pollution*. 225, 6, 1-16, 2014.
- VARGAS, L., ATHANÁSIO, C., DÜPONT, A., COSTA, A. B., LOBO, E. A. **Evaluation of water and sediment quality of urban streams in Santa Cruz do Sul County, RS, Brasil, using ecotoxicological assays**. *Acta Limnologica Brasiliensia*. 26, 18-25, 2014.
- VON SPERLING, M. **Estudos e Modelagem da Qualidade da Água de Rios**, Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.
- WALL, G. J., WILDING, L. P. **Mineralogy and related parameters of fluvial suspended sediments in northwestern Ohio**. *Journal of Environmental Quality*. 5, 168 – 173, 1976.
- WALLING, D. E. **Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems**. *Science of the Total Environment*. 344, 159 – 184, 2005.
- WALLING, D. E. **Using environmental radionuclides to trace sediment mobilisation and delivery in river basins as an aid to Catchment management**. Proceedings of the Ninth International Symposium on River Sedimentation, Yichang, China. 2004.
- WALLING, D. E., COLLINS, A. L., JONES, P. A., LEEKS, G. J. L., OLD, G. **Establishing fine-grained sediment budgets for the Pang and Lambourn LOCAR catchments, UK**. *Journal of Hydrology*. 330, 126–141, 2006.
- WALLING, D. E., HE, Q., BLAKE W. H. **Use of <sup>7</sup> Be and <sup>137</sup> Cs measurements to document short- and medium-term rates of waterinduced soil erosion on agricultural land**. *Water Resources Research*. 35, 3865 – 3874, 1999.
- WALLING, D. E., OWENS, P.N., WATERFALL, B.D., LEEKS, G.J.L., WASS, P.D. **The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchments, UK**. *Science of the Total Environment*. 251-252, 205 –222, 2000.
- WALLING, D. E., PEART M. R., OLDFIELD, F., THOMPSON, R. **Suspended sediment sources identified by magnetic measurements**. *Nature*. 281, 110 – 113, 1979.
- WALLING, D.E., WOODWARD, J.C. **Tracing sources of suspend sediment in river basins: a case study of the River Culm, Devon, UK**. *Marine Freshwater Research*. 46, 327-336, 1995.
- YU, L., OLDFIELD, F. A. **Multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements**. *Quaternary Research*. 32, 168-181, 1989.
- ZGHEIB, S., MOILLERON, R., CHEBBO, G. **Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater**. *Water Science and Technology*. 64, 7, 1450–1458, 2011.

ZHANG J., LIU C.L. **Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China: weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes.** *Estuar. Coast Shelf Sci.*, 54, 1051-1070, 2002.

## APÊNDICES

## **Apêndice A – Mapa de Hidrografia da Bacia do Rio Barigui**

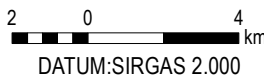
# HIDROGRAFIA



## CONVENÇÕES

- Estações Amostrais
- Rod. Federal
- Rod. Estadual
- Ruas
- Ferrovias
- - - - Limites Municipais
- Rio Barigui
- Rios e Canais
- - - - Seções
- ▭ Bacia do Rio Barigui
- ▨ Área Urbana Alta
- ▨ Área Urbana Média
- ▨ Área Urbana Baixa

FONTE: DER, 2014; ITCG, 2016;  
SUDERHSA, 2002.



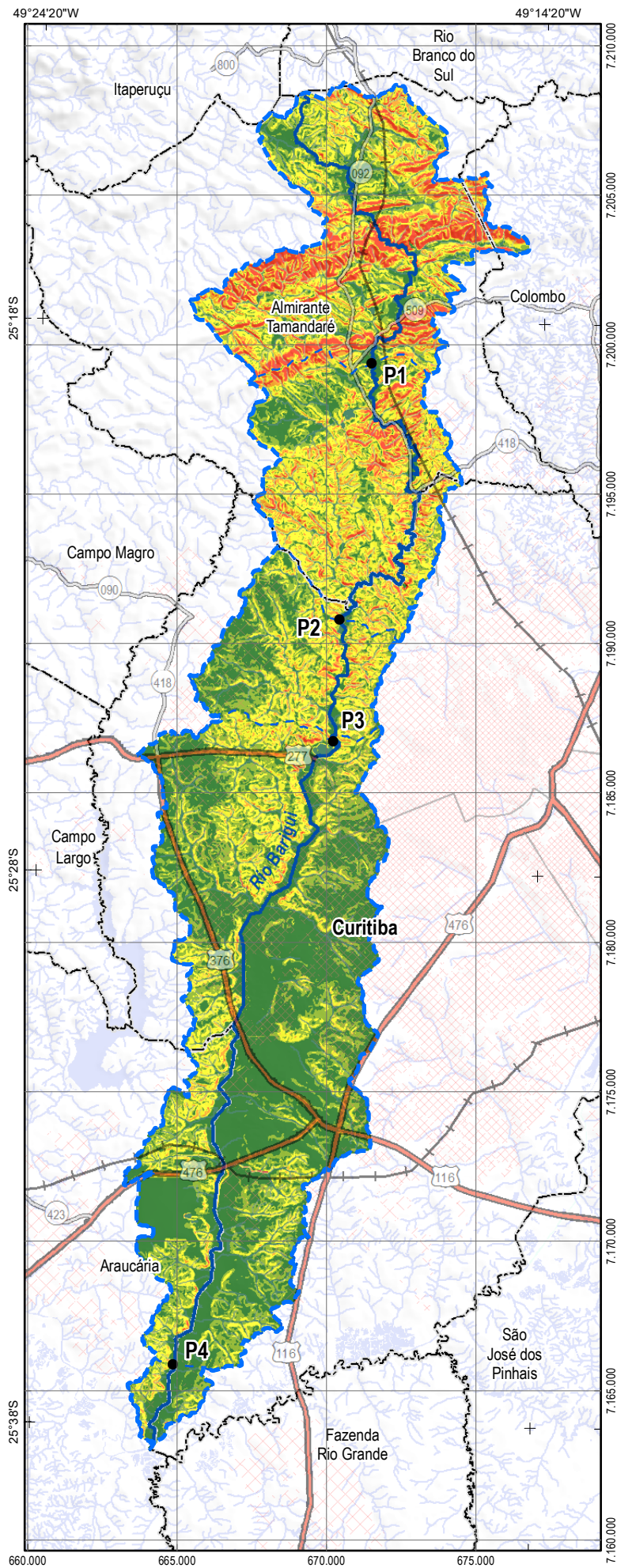
## LOCALIZAÇÃO



**Apêndice B – Mapa de Declividades da Bacia do Rio Barigui**



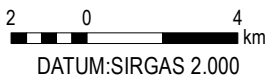
# DECLIVIDADES



## CONVENÇÕES

- Estações Amostrais
  - Rod. Federal
  - Rod. Estadual
  - Ruas
  - Ferrovias
  - Limites Municipais
  - Rio Barigui
  - Rios e Canais
  - - - Seções
  - ▭ Bacia do Rio Barigui
  - ▨ Área Urbana Alta
  - ▨ Área Urbana Média
  - ▨ Área Urbana Baixa
- Declividades
- Abaixo de 5%
  - Entre 5,01 e 10%
  - Entre 10,01 e 20%
  - Entre 20,01 -e 30%
  - Acima de 30,01%

FONTE: DER, 2014; ITCG, 2016; SUDERHSA, 2002.



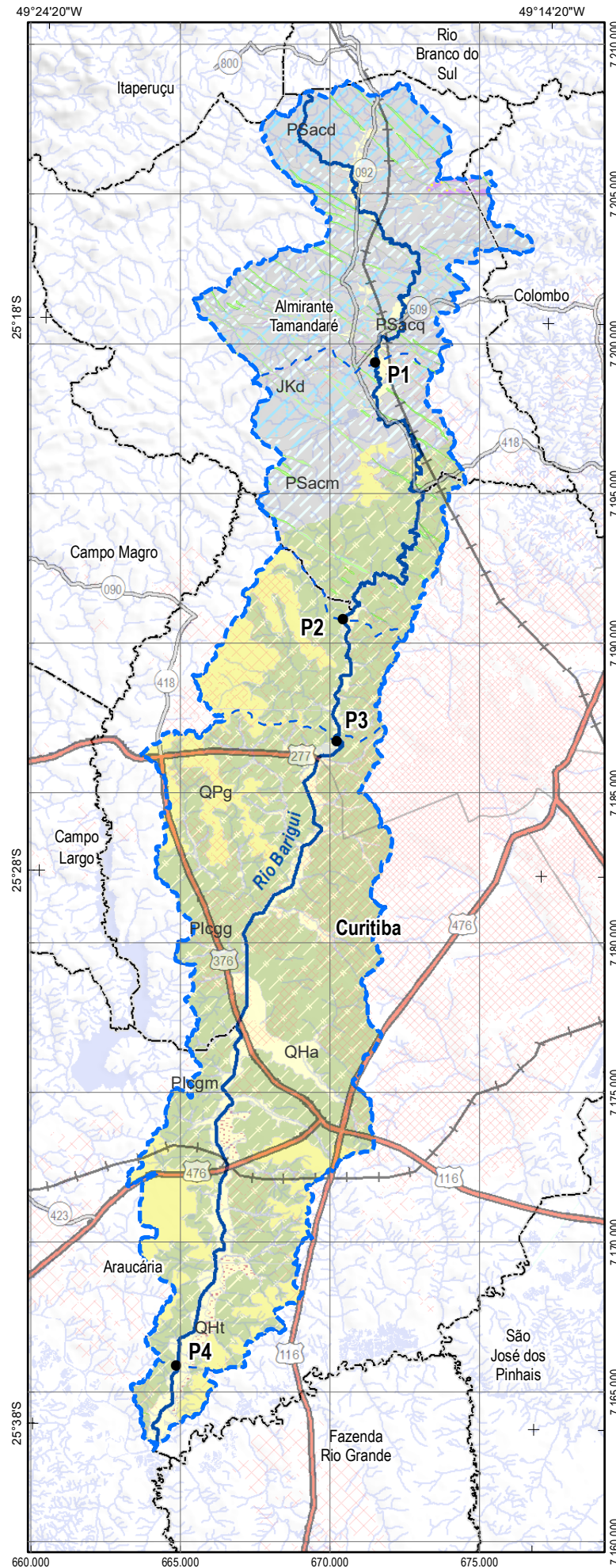
## LOCALIZAÇÃO



## **Apêndice C – Mapa de Geologia da Bacia do Rio Barigui**



# GEOLOGIA



## CONVENÇÕES

- Estações Amostrais
- Rod. Federal
- Rod. Estadual
- Ruas
- Ferrovias
- Limites Municipais
- Rio Barigui
- Rios e Canais
- - - Seções
- Bacia do Rio Barigui
- Área Urbana Alta
- Área Urbana Média
- Área Urbana Baixa
- Unidades Geológicas
- Sedimentos Recentes
- QHa - Aluviões Atuais
- QHt - Terraços aluvionares
- Formação Guabirotuba
- QPg - Formação Guabirotuba
- Grupo São Bento
- JKd - Intrusivas Básicas
- Formação Capiirú
- PSacm - Metasedimentos Sílico-Argilosos
- PSacd - Mármore
- PSacq - Quartzitos
- Complexo Gnáissico-Migmatítico
- Plcgm; Plcgg - Migmatitos

FONTE: DER, 2014; ITCG, 2016; SUDERHSA, 2002.

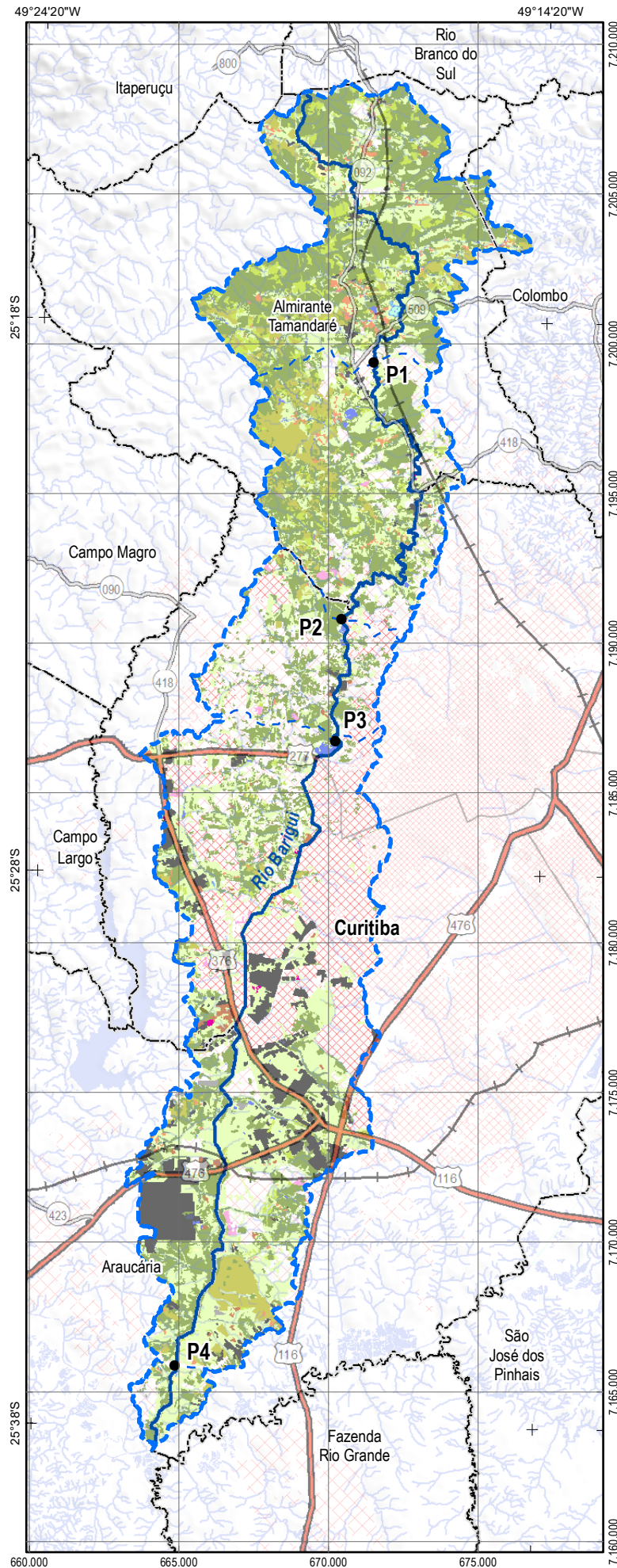
2 0 4 km  
DATUM: SIRGAS 2.000

## LOCALIZAÇÃO



## **Apêndice D – Mapa de Uso do Solo da Bacia do Rio Barigui**

# USO DO SOLO



## CONVENÇÕES

- Estações Amostrais
- Rod. Federal
- Rod. Estadual
- Ruas
- Ferrovias
- Limites Municipais
- Rio Barigui
- Rios e Canais
- - - Seções
- ▭ Bacia do Rio Barigui
- ▭ Massas d'Água
- ▨ Áreas Alagadas
- ▨ Áreas Urbanizadas
- ▨ Loteamentos
- ▨ Áreas Industriais
- ▨ Colônias/Vilas
- ▨ Armazens/Silos/Granjas
- ▨ Áreas de Mineração
- ▨ Aterros/Lixões
- ▨ Solo Exposto
- ▨ Culturas Temporárias
- ▨ Culturas Permanentes
- ▨ Vegetação Arbórea
- ▨ Vegetação Arbustiva
- ▨ Campos/Pastagens

FONTE: DER, 2014; ITCG, 2016;  
SUDERHSA, 2002.

2 0 4 km  
DATUM: SIRGAS 2.000

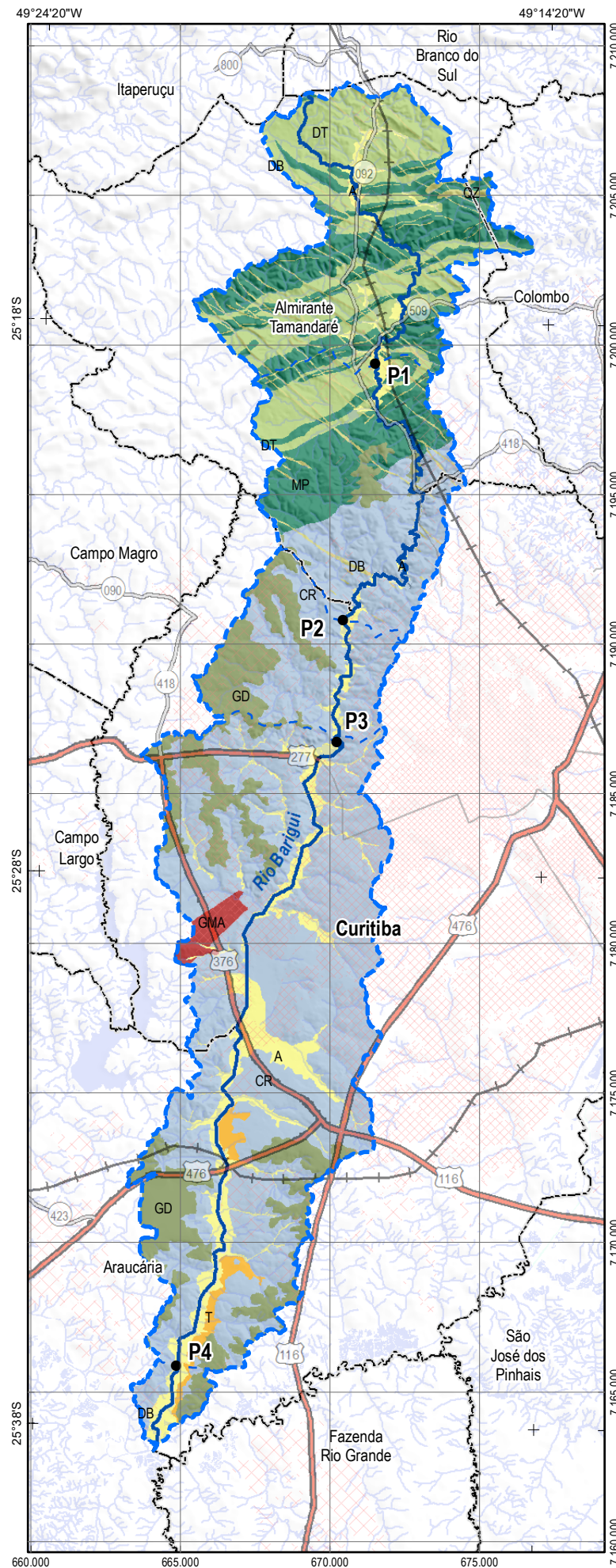
## LOCALIZAÇÃO



## **Apêndice E – Mapa de Geotecnia da Bacia do Rio Barigui**



# GEOTECNIA



## CONVENÇÕES

- Estações Amostrais
- Rod. Federal
- Rod. Estadual
- Ruas
- Ferrovias
- Limites Municipais
- Rio Barigui
- Rios e Canais
- Seções
- ▭ Bacia do Rio Barigui
- ▨ Área Urbana Alta
- ▨ Área Urbana Média
- ▨ Área Urbana Baixa
- Unidades de Terreno**
- A - Terrenos Aluvionares
- CR - C. Gnássico-Migmatítico
- DB - Rochas Básicas
- DT - Metacarbonatos
- GD - Formação Guabirotuba
- GMA - C. Granito-Gnáissico
- MP - Metaoelitos
- QZ - Quartzitos
- T - Terraços Aluvionares

FONTE: DER, 2014; ITCG, 2016;  
SUDERHSA, 2002.

2 0 4 km  
DATUM: SIRGAS 2.000

## LOCALIZAÇÃO



**ANEXO**

## Anexo A – Resumo das Bases de Dados Utilizadas

Metais e P	Médias (mg.kg-1)									
	Regiões Geológicas*			Regiões com diferentes níveis de urbanização*			Regiões com diferentes níveis de urbanização**			
	FC	CGM	FG	AT	PT	PB	AT	PT	PB	PC
Al	2.669	9.840	9.200	2.472	6.850	11.600	80.733	95.428	101.244	75.166
As	2,92	2,50	2,50	2,99	2,50	2,50	7,50	5,71	5,67	5,50
Ba	5,23	32,22	45,67	5,56	16,82	55,00	461,17	611,00	663,33	598
Ca	4.207	1.840	2.000	4.236	2.450	2.400	50.183	23.728	16.955	11.266
Cd	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	0,85	0,89	1,40	1,50
Co	5,60	5,54	5,50	6,12	4,82	5,93	20,33	23,43	23,44	20,67
Cr	0,58	2,04	4,17	0,60	1,00	4,80	58,00	107,00	108,78	125
Cu	7,57	11,00	17,13	7,31	9,17	18,80	80,33	81,29	81,11	71,67
Fe	1.107	3.660	4.000	1.054	2.333	4.833	52.250	59.828	61.400	73.733
K	103,85	500,00	566,67	86,36	300,00	700,00	15.883	15.928	13.411	10.300
La	37,77	12,00	18,67	26,64	42,50	15,33	34,67	52,57	73,78	58,67
Mg	1.307	720,00	600,00	1.354	783,33	766,67	30.933	18.071	13.533	8.666
Mn	296,15	210,00	366,67	304,55	266,67	333,33	1.005	841,57	851,67	1.531
Na	11.115	10.754	10.593	11.181	10.731	10.693	783,33	1.042	1.322	2.466
Nb	24,23	45,60	35,33	23,73	36,00	41,67	10,50	13,86	14,33	31,00
Ni	1,85	1,90	5,17	2,00	1,98	4,17	29,00	52,86	51,78	56,33
P	50,00	160,00	350,00	50,00	75,00	400,00	903,33	1.471	2.082	2.673
Pb	14,78	16,96	34,30	16,00	9,15	37,67	27,50	29,43	35,22	37,33
Sc	1,23	2,18	2,00	1,15	1,78	2,50	18,00	19,43	20,00	14,67
Sn	2,51	6,20	7,67	2,51	2,50	13,83	4,67	4,00	6,78	8,33
Sr	0,80	3,52	7,23	0,81	1,70	8,50	47,67	47,43	62,44	96,00
Ti	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	5,33	7,86	10,11	25,67
Th	-	-	-	-	-	-	4.833	5.628	5.911	9.700
V	3,72	9,50	10,37	3,94	6,03	11,80	123,33	130,14	125,22	117
Y	4,38	8,60	9,67	4,65	6,45	10,23	24,67	35,14	41,56	29,67
Zn	7,59	17,20	59,07	7,76	8,75	63,00	131,33	150,57	205,44	349
Zr	372,15	1.110,40	1.260,00	366,18	786,67	1.348,33	134,33	112,29	113,11	144

\*Dados fornecidos por CPRM (1999). \*\*Dados obtidos pelo autor.

FC – Formação Capiru, CGM – Complexo Gnáissico-Migmatítico, FG – Formação Guabirotuba.